UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE et de PHARMACIE

ANNÉE 1962 N° 203

ÉTUDE DES ACTIVITÉS BIOLOGIQUES — PAR TESTS VÉGÉTAUX — DES EAUX RÉSIDUAIRES D'USINE DE FABRICATION DE PATES DE CELLULOSE

(Procédé KRAFT)

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

MENTION PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement en Juin 1962

PAR

J. LABRADOR

PHARMACIEN

Diplômé de Sérologie, Toxicologie, Bromatologie

Assistant de Pharmacie galénique - Lauréat de la Faculté

MEMBRES DU JURY

MM.	CAUJOLLE	*Président.*
	STANISLAS	
Mme	CAUJOLLE	*Assesseurs.*
MM.	PITET	
	DIEHL	
	COUTURIER	*Suppléant.*

TOULOUSE

IMPRIMERIE MODERNE

22, rue Sainte-Ursule, 22

1962

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTE MIXTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE

TABLEAU DU PERSONNEL

DOYEN.	M.	LAZORTHES	Professeurs honoraires. . . .	MM.	VALLOIS
ASSESSEUR.	M.	BLANC			CLERMONT
Doyens Honoraires.	MM.	GORSE			DUCUING
		CALVET			RIBAUT
		LEFEBVRE			NANTA
		BRUSTIER			TAPIE

SECTION MEDECINE

PROFESSEURS

Clinique Médicale.	MM.	MERIEL	Accouchement et obstétricie sociale.	MM.	PONTONNIER
Clinique Médicale.		GADRAT	Anatomie.		LAZORTHES
Clinique chirurgicale et gynécologique.		FABRE (P.)	Anatomie appliquée.		POULHES
Clinique chirurgicale et du Cancer.		GRIMOUD	Anatomie pathologique. . . .		FABRE (J.)
Clinique chirurgicale infantile et Orthopédie.		VIRENQUE	Bactériologie, Hygiène et Médecine sociale.		ANDRIEU
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques. . . .		BAZEX	Chimie biologique.		VALDIGUIE
Clinique des maladies de la Tuberculose et Pathologie interne.		MOREL	Electro-Radiologie.		MARQUES
			Embryologie.		BROUSSY
			Histologie.		BIMES
			Hydrologie thérapeutique et climatologie.		DARNAUD
Clinique des maladies des voies urinaires.		LHEZ	Médecine Légale et du Travail.		PLANQUES
Clinique médicale infantile et Puériculture.		SOREL	Médecine Sociale.		BOUNHOURE
			Parasitologie.		BOUISSET
Clinique de Neurologie et Psychiatrie.		GERAUD	Pathologie chirurgicale. . .		DAMBRIN
Clinique obstétricale.		GUILHEM	Pathologie générale et Médecine expérimentale. . .		SENDRAIL
Clinique odonto-stomatologique.		CADENAT (E.)	Physico-Chimie.		AUVERGNAT
			Physiologie.	M.	LAPORTE (Y.)
Clinique ophtalmologique. .		CALMETTES	Physiologie appliquée et Pharmacologie.		BAISSET
Clinique O.R.L. et de chirurgie maxillo-faciale. . . .		CALVET	Physique biologique et médicale.		BUGNARD
Clinique rhumatologique		RUFFIE (R.)	Propédeutique médicale. . .		GERAUD
Clinique traumatologique des membres.		RIEUNAU	Thérapeutique.		DARDENNE

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

Anatomie générale et comparée.	M.	COULOUMA	Pathologie médicale.	M.	LAPORTE (J.)
			Bactériologie.	Mme	ENJALBERT

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Biochimie médicale.	M.	DOUSTE-BLAZY	Physique médicale.	M.	BRU

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Anatomie Pathologique. . . .	MM.	BOUISSOU	Parasitologie.		RUFFIE (J.)
Histologie - Embryologie .		PLANEL	Physiologie.		MONTASTRUC

AGREGES

Pathologie médicale.	MM.	MONNIER	Médecine légale et du Travail.	MM.	GREZES-RUEFF
		RIBAUT			
		DELAUDE	Odontostomatologie.		CADENAT (H.)
		CALAZEL	Pédiatrie et Puériculture...		BARDIER
Pathologie chirurgicale. . . .		ENJALBERT	Rhumatologie.		RUFFIE (R.)
		FICAT			
		PASQUIE			
		SOUQUET			

AGREGES LIBRES

Anatomie.	MM.	THOMAS	O. R. L.		CLAUX
Ophtalmologie		DEODATI	Pathologie chirurgicale. . . .	MM.	DIEULAFE

SECTION PHARMACIE

PROFESSEURS

Botanique et cryptogamie . .	Mme	DULUCQ-MATHOU	Matière Médicale.	MM.	VINCENT
Chimie analytique, Toxicologie et Hygiène industrielle	M.	BOURBON	Pharmacie chimique, pharmacodynamie.		CAUJOLLE
Chimie pharmaceutique. . . .		BLANC	Pharmacie galénique	M.	STANISLAS
Zoologie.		ROUX			

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

Pharmacie. . . . . M. COUTURIER

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Sciences Naturelles. . . . . Mme CAUJOLLE

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Microbiologie	M.	BREUILLAUD	Sciences Physiques.	M.	PITET
Toxicologie		BROUSSY (G.)			

PERSONNEL ADMINISTRATIF

Secrétaire Principal.	M.	ROCHE	Secrétaire.	M.	BERRUT

La Faculté déclare n'être pas responsable des opinions émises par les candidats
(Délibération en date du 12 mai 1891)

UNIVERSITE DE TOULOUSE

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE et de PHARMACIE

ANNÉE 1962 N° 203

ÉTUDE DES ACTIVITÉS BIOLOGIQUES

— PAR TESTS VÉGÉTAUX —

DES EAUX RÉSIDUAIRES D'USINE DE FABRICATION DE PATES DE CELLULOSE

(Procédé KRAFT)

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

THÈSE

POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

MENTION PHARMACIE

présentée et soutenue publiquement en Juin 1962

PAR

J. LABRADOR

PHARMACIEN

Diplômé de Sérologie, Toxicologie, Bromatologie

Assistant-Délégué de Pharmacie galénique - Lauréat de la Faculté

MEMBRES DU JURY

MM.	CAUJOLLE	*Président.*
	STANISLAS	
Mme	CAUJOLLE	*Assesseurs.*
MM.	PITET	
	DIEHL	
	COUTURIER	*Suppléant.*

TOULOUSE

IMPRIMERIE MODERNE

22, rue Sainte-Ursule, 22

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546525_0044

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MES BEAUX-PARENTS

A MA FAMILLE ET BELLE-FAMILLE

A MES AMIS

A MA FEMME

A NOTRE MAÎTRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR F. CAUJOLLE

Professeur de Pharmacie
Membre Correspondant de l'Académie de Médecine
Directeur du Centre de Recherches sur les Toxicités
Officier de la Légion d'honneur

Il a bien voulu nous honorer de sa confiance en nous accueillant au Laboratoire de Pharmacie et de Pharmacodynamie.

Il nous a généreusement prodigué son lumineux enseignement et formé à son élégante méthode expérimentale, déterminant notre vocation pharmaceutique ; nous lui présentons l'expression de notre vive reconnaissance et celle non moins sincère de notre admiration.

Nous devons à ces encouragements et à ces conseils éclairés la réalisation de ce travail.

Nous lui exprimons nos sentiments de très vive gratitude, de respectueux et fidèle attachement.

A NOTRE JURY DE THÈSE :

NOTRE MAITRE M. LE PROFESSEUR E. STANISLAS

Professeur de Pharmacie galénique

Il nous a honoré de sa confiance en nous associant à ses collaborateurs.

Nous avons ainsi appris à mieux connaître ce Maître libéral et humain. Nous ne cesserons de considérer comme un enrichissement personnel ses conseils bienveillants.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre respectueux attachement ainsi que la vive gratitude que nous inspire le soin vigilant qu'il a porté à l'achèvement de ce travail.

MONSIEUR LE PROFESSEUR DIEHL

Professeur d'Agronomie à la Faculté des Sciences
Directeur de l'E.N.S.A.T.

Qu'il nous soit permis de lui adresser nos vifs et respectueux remerciements.

MADAME LE PROFESSEUR D. CAUJOLLE

Professeur à la Faculté

Elle a dirigé nos premiers pas dans la recherche scientifique, dès notre entrée au Laboratoire de Pharmacie.

Qu'elle nous permette de lui exprimer l'hommage de notre profond respect et de notre déférente gratitude pour l'aimable sollicitude qu'elle nous a toujours témoignée.

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. PITET

Maître de Conférence agrégé

Nous lui exprimons notre déférente gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il porte à nos recherches et pour sa participation à notre Jury de Thèse.

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. COUTURIER

Professeur à la Faculté

Nous tenons à lui dire notre déférente reconnaissance pour sa participation à notre Jury de Thèse.

A TOUS NOS MAITRES DE LA FACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE DE TOULOUSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR HURON

Professeur de Mathématiques Appliquées à la Faculté des Sciences

Nous lui exprimons notre vive et respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

MONSIEUR LE DOCTEUR G. VANHEMS

Membre Correspondant de l'Académie de Pharmacie
Officier de la Légion d'Honneur

En témoignage de reconnaissance pour la sollicitude qu'il nous marque.

Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre respectueux attachement.

MONSIEUR P. GAYREL

Chef de Travaux de Pharmacie

Conseiller des heures difficiles, il s'est intéressé avec bonté à nos problèmes.

Le bien fondé de sa critique mais aussi la sûreté de ses hypothèses nous ont convaincu de l'inappréciable valeur de son soutien.

Nous lui exprimons notre très sincère reconnaissance et notre fidèle attachement.

MONSIEUR J. CROS

Pharmacien
Stagiaire au Pharmakologisches Institut de Bonn (Allem. fédérale)

MADAME J. CROS

Pharmacien
Ingénieur au C.N.R.S.

Je vous renouvelle l'expression affectueuse de mon amitié.

MONSIEUR ET MADAME J. OUSTRIN

Docteurs en Pharmacie
Ingénieurs au C.N.R.S.

Je dois au réconfort de votre amitié et à votre aide généreuse, la réalisation de ce travail.

Je vous exprime ma gratitude et mon affection.

MONSIEUR R. ROLLAND

Docteur en Pharmacie

MADAME R. ROLLAND

Pharmacien

A MON MAITRE DE STAGE MONSIEUR L. POURRAT

Que j'assure de ma reconnaissance et de mon respect.

A NOS CAMARADES ET AMIS DES LABORATOIRES DE PHARMACIE ET PHARMACODYNAMIE ET DE PHARMACIE GALENIQUE

A NOS CAMARADES ET AMIS DU CENTRE DE RECHERCHES SUR LES TOXICITES

AVANT-PROPOS

Parmi tous les problèmes d'hygiène industrielle qui peuvent se poser, il n'en est pas de plus important que celui des pollutions résiduaires : l'air et l'eau, milieux vitaux, ne peuvent subir de perturbation toxique sans conséquences graves. Ainsi, le milieu environnant les grandes industries peut offrir un champ d'application particulièrement vaste aux disciplines de la chimie et de la biologie: l'utilité sociale de telles études est d'une vaste portée.

Malheureusement, ce genre d'études revêt souvent l'aspect ardu et maussade des enquêtes administratives ou judiciaires; les expertises ainsi conduites, en quête d'arguments plutôt que de vérités, n'ont trop souvent qu'un intérêt scientifique limité.

Nous avons eu l'exceptionnelle faveur de pouvoir étudier un problème d'intérêt régional dans un cadre où notre documentation a toujours pu atteindre ses sources vives. En effet, la Cellulose d'Aquitaine, entreprise de fabrication de pâtes de cellulose installée à Saint-Gaudens, nous a laissé le plus large accès à ses installations toutes modernes, conçues en vue de l'application du procédé Kraft, sur une très vaste échelle.

Appelé à étudier, en toute objectivité et en toute liberté, les eaux usées de l'Usine de Saint-Gaudens, nous avons pu non seulement contrôler la nature et l'évolution de ces effluents, mais encore, au Laboratoire, aborder diverses déterminations expérimentales sur leurs effets biologiques.

L'étendue de la documentation ainsi réunie dans des conditions précises et reproductibles constitue sur le plan régional un document susceptible de conduire à des conclusions pratiques; elle constitue par ailleurs une contribution,

limitée certes, mais originale, à un problème de toxicologie expérimentale toujours actuel.

Ainsi, M. le Professeur F. Caujolle nous a-t-il incité à bénéficier des observations et des expérimentations entreprises, pour les réunir en un faisceau qui serait une contribution à l'Etude des activités biologiques — par tests végétaux — des eaux résiduaires d'usine de fabrication de cellulose (Procédé Kraft), et qu'il a bien voulu juger digne d'être admise à la soutenance.

Après avoir rappelé sommairement les divers procédés de fabrication industrielle des pâtes de cellulose, nous avons plus spécialement exposé les étapes de la production de la cellulose de feuillus par le procédé au sulfate de sodium, dit procédé Kraft; cet exposé nous a permis, dans le cas particulier de notre étude, d'indiquer la nature des sous-produits et des effluents que ce procédé fait apparaître : ce second chapitre situe le cadre précis de nos observations dans l'industrie.

L'étude physico-chimique et biologique des effluents fait l'objet d'un troisième chapitre, dans lequel nous avons réuni l'exposé de nos techniques et de nos résultats: nous nous sommes attaché en particulier à des méthodes d'essai en culture pour obtenir des tests de tolérance à l'égard des végétaux; ces méthodes sont relatées en détail et l'analyse des résultats a été exécutée par la méthode statistique de Student.

A ce troisième chapitre, fait suite l'exposé de nos conclusions, qui sont loin d'être accablantes pour l'effluent Kraft normal. Ces conclusions montrent que l'étude rationnelle et le traitement bien conduit d'un effluent peut, du point de vue agricole, en supprimer la nuisance.

Il nous est particulièrement agréable, avant l'exposé de nos recherches, d'exprimer à notre Maître M. le Professeur F. Caujolle, qui nous a suggéré ce sujet de thèse, notre vive reconnaissance et notre déférente gratitude.

Nous assurons de notre sincère reconnaissance MM. C. Legrain, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, Directeur Général Adjoint, et B. Davy, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, Directeur de la Cellulose d'Aqui-

taine, qui ont permis que cette étude soit traitée dans le cadre de l'Entreprise qu'ils dirigent, nous donnant, à cette fin, la plus totale liberté d'accès et d'investigation.

Nous exprimons nos remerciements à MM. T. Cruze, Directeur Administratif, Narbonne, Chef du Personnel, à MM. R. Vicente et P. Henri-Robert, Ingénieurs, MM. Campagnola, Delugin et Soler, pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

Nous exprimons notre reconnaissance à M. le Professeur Diehl, Directeur de l'E.N.S.A.T., qui a bien voulu nous faire bénéficier de ses conseils et a obligeamment mis à notre disposition les locaux qui ont permis la réalisation des cultures expérimentales.

Nos remerciements s'adressent aussi à Mlle Berducou, Professeur S. C., pour l'intérêt bienveillant qu'elle a porté à l'avancement de notre travail, ainsi qu'à M. Duduy, Biologiste du C.N.R.S.

Nous exprimons à Mlles Calvet, Pharmacien, Moulas, Chef du Service Mathématiques, et Grivet, Chef du Service de Documentation du Centre de Recherches sur les Toxicités, nos sentiments de gratitude pour l'aide précieuse qu'elles nous ont apportée.

Nous assurons tous nos camarades des Laboratoires de Pharmacie et de Pharmacie galénique : M. et Mme R. Gout, Assistants, Mlle A.-M. Pene, Assistante, Mlle M.-J. Caucat, Aide-technique de l'I.N.H., les Moniteurs et Elèves, de nos sentiments amicaux.

Nous exprimons à Mme Santin et à Mlle Sirvin nos sentiments de vive gratitude.

PLAN

PREMIER CHAPITRE :

La fabrication industrielle de la pate de cellulose.

Première partie : Généralités sur le bois et la préparation de la pâte de cellulose.

Deuxième partie : Procédés de préparation de la pâte de cellulose.

DEUXIEME CHAPITRE :

Production de cellulose de feuillus par le procédé au sulfate de sodium.

Première partie : Le procédé dit Kraft au sulfate de sodium.

Deuxième partie : Etude physico-chimique et biologique de l'effluent Kraft.

A. - Etude physico-chimique.

B. - Etude biologique.

1. Travaux antérieurs.
2. Travaux personnels.

a) Tests de germination.

b) Tests de développement des plantules.

c) Tests de cultures en pots.

C. - Conclusions générales.

PREMIER CHAPITRE

LA FABRICATION INDUSTRIELLE DE LA PATE DE CELLULOSE

PREMIER CHAPITRE

LA FABRICATION INDUSTRIELLE DE LA PATE DE CELLULOSE

Il nous paraît nécessaire, avant de rapporter les résultats de l'étude biologique entreprise, d'indiquer brièvement les différents procédés de préparation de la pâte de cellulose.

Sa technique consiste, en effet, pour l'essentiel, en une hydrolyse contrôlée des substances végétales qu'elle utilise.

Du végétal traité et des procédés mis en œuvre dépendra, dans une certaine mesure, la nature des eaux résiduaires émises.

Pour aborder cette étude, nous rappelons très schématiquement la composition chimique du bois qui constitue l'élément fondamental de la pâte de cellulose.

Première Partie

GENERALITES SUR LE BOIS ET LA PREPARATION DE LA PATE DE CELLULOSE

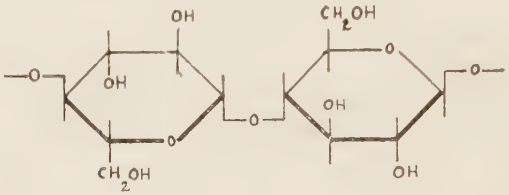
A) Le bois — Sa structure

La composition moyenne du bois est établie selon Baud (11) comme suit :

— cellulose	40-55 %
— hémicellulose et pectine	20-30 %
— lignine	15-25 %

La macromolécule de cellulose résulte de l'enchaînement d'un grand nombre de molécules de cellobiose — 660 environ — cette dernière pouvant être considérée com-

me le produit de condensation avec élimination d'eau de deux molécules de d-glucose β.



La cellulose existe sous trois formes α, β, γ, qui sont des homologues correspondant chacun à un degré de polymérisation différent, et définies sommairement, d'après les caractères analytiques suivants :

— la cellulose α est insoluble dans une lessive de soude à 17,5 % de NaOH (température du bain-marie bouillant). Elle résiste aux oxydants énergiques;

— la cellulose β est soluble dans une lessive à 17,5 %, mais précipitable par l'acide acétique. Les oxydants l'attaquent facilement;

— la cellulose γ est soluble à la fois dans la lessive de soude à 17,5 % de NaOH et dans l'acide acétique. La teneur en ce dernier polymère est obtenue par calcul et découle de la différence des mesures pondérales trouvées pour les formes α et β.

La cellulose est insoluble dans l'eau froide, peu attaquable par les alcalis dilués et donne par hydrolyse le d-glucose.

Les hémicelluloses et pectines, de structure non fibreuse, s'hydrolysent facilement en fournissant des hexosanes qui sont quantitativement les plus nombreux dans les bois de Conifères ou des pentosanes dans les bois feuillus.

Les hémicelluloses entrent dans la composition de la cellulose γ.

La lignine, dont la structure est incomplètement connue (94, 95), serait, selon certains auteurs, un polysaccharide dérivé des pentosanes; d'autres lui attribuent une structure chimique hydroaromatique à noyau furanique. Mais récemment Freudenberg et Coll. (45), employant

le carbone marqué, concluent que cette macromolécule résulte essentiellement de la polymérisation de l'alcool coniférylique.

La lignine est insoluble dans l'eau; mais elle peut être solubilisée :

— à l'état de dérivés sulfités par les procédés bisulfitiques d'extraction;

— à l'état d'alcali-lignine par les procédés alcalins;

— ou encore sous forme de chlorolignine (sel sodique), dans les procédés au chlore gazeux ou dissous.

B) La pate de cellulose

Les qualités de la pâte de cellulose dépendent étroitement :

— des espèces végétales traitées;

— des procédés mis en œuvre pour sa préparation.

1. *Matières premières.*

La cellulose destinée à la préparation de la pâte s'extrait de végétaux très divers :

— enveloppe duveteuse de la graine de coton;

— feuilles d'alfa, d'agave;

— tiges de mûrier, chanvre, lin (les chiffons constituent la forme manufacturée des fibres tirées de celles-ci), avoine, seigle, blé, sorgho (39, 41), canne à sucre (bagasses), bambous.

— surtout des aubiers, d'arbres à feuilles persistantes, pin, sapin, épicea, eucalyptus, cèdre, mélèze, ou d'arbres à feuilles caduques, dits feuillus, tels le hêtre, peuplier, bouleau, charme, châtaignier, chêne.

Dans ces organes, le tissu prosenchymateux, dont l'ensemble constitue un fuseau effilé d'une résistance remarquable, et le tissu vasculaire, dont les cellules, jointes bout à bout, constituent les organes de circulation de la sève, sont les éléments essentiels pour l'obtention de la pâte de cellulose.

Par contre, la pectine (complexe d'acide galacturonique, de pentoses ou d'hexoses, d'alcool méthylique et d'acide acétique) et la lignine sont sans intérêt et devront être éliminées. Elles sont imprégnées de cires, de matières azotées et de sels minéraux et constituent, selon Baud et Carre (11, 12) le ciment qui soude entre elles les fibres cellulosiques par des combinaisons chimiques très résistantes.

2. *Qualités de pâtes et propriétés requises.*

La pâte de cellulose, préparée par voie chimique qui seule permet d'atteindre une grande pureté, sert de matière première à trois types d'industrie :

— l'industrie papetière;

— l'industrie des textiles artificiels dérivant de la Viscose;

— l'industrie chimique de synthèse préparant les produits explosifs (pâtes à nitrer).

Les propriétés physicochimiques requises diffèrent selon qu'on la destine à l'un ou l'autre de ces usages; aussi, convient-il qu'un même procédé chimique d'extraction, appliqué à un choix restreint de végétaux, puisse être aménagé pour produire à volonté ces trois qualités de pâte.

En effet, la variation des proportions en chacun des trois polymères et celle de la concentration en produits d'hydrolyse des hémicelluloses, affectent grandement les caractéristiques physicochimiques et la réactivité chimique de la pâte.

Les tableaux n° 1 et n° 2 ci-après qui donnent la composition analytique (*) d'une pâte préparée selon le procédé Kraft, à partir de bois feuillus, avec prédominance de hêtre, en sont un exemple.

(*) Ces renseignements nous ont été obligeamment communiqués par la Cellulose d'Aquitaine à Saint-Gaudens.

Tableau n° 1

	Papetière	*Textile*	*A nitrer*
Cellulose α	83,4	94,1	94,3
Cellulose β	12,8	4,62	4,56
Cellulose γ	3,6	0,98	1,14

Composition centésimale, en chacune des trois formes, de la pâte de cellulose.

Tableau n° 2

	Papetière	*Textile*	*A nitrer*
Cendres	0,088	0,065	0,055
Pentosanes	21,5	2,61	3,31
Résines	0,390	0,150	0,190

Indices différentiels des qualités de pâte (en g pour cent).

Ainsi, la composition physicochimique d'une pâte conditionne étroitement ses propriétés mécaniques.

L'essai général porte sur une feuille de pâte préparée selon des modalités expérimentales rigoureusement définies.

Celui-ci comprend la mesure :

de la blancheur,
du degré de porosité,
de la résistance à l'éclatement,
de la résistance à la déchirure,
de la résistance à la rupture.

Plus précisément, les qualités requises d'une pâte papetière consistent en une grande blancheur et des caractéristiques mécaniques particulières telles :

— la résistance à la déchirure, définie par un indice dit « longueur de rupture », qui donne la longueur théorique d'une bande de pâte sèche de cellulose soumise à l'action de son seul poids et pour laquelle la rupture est observée;

— la résistance à la plicature (dit essai du double pli), définie par le nombre de fois qu'une feuille de la même pâte, d'épaisseur définie, peut être pliée et dépliée au même endroit, jusqu'à rupture.

On rapporte à la présence de pentosanes, si les essences traitées sont des bois feuillus, ou aux hexosanes, s'il s'agit de Gymnospermes, ces dernières qualités.

Dans la pâte à nitrer, l'élimination des holosides doit être aussi parfaite que possible: les dérivés nitrés des oses formés sont, en effet, des corps instables susceptibles de produire des réactions explosives fortuites.

La pâte destinée à l'industrie de la Viscose doit être soigneusement épurée des mêmes substances sucrées.

De plus, de faibles taux de cendres et de résines sont nécessaires à la bonne réactivité chimique de ces deux dernières qualités de pâte.

Deuxième Partie

PROCEDES DE PREPARATION DE LA PATE DE CELLULOSE

Le but à atteindre est une séparation de la lignine d'avec la cellulose: deux grands procédés de fabrication ont été retenus :

les procédés mécaniques,
les procédés chimiques.

Procédés mécaniques

Les modalités techniques diffèrent selon que les essences traitées sont des bois résineux ou feuillus.

1. Bois feuillus

On doit à Kellner (74) la réalisation industrielle de ce procédé.

La technique est conduite comme suit : les rondins de bois sont défibrés par pression sur une meule tournant à grande vitesse. Le défibrage est effectué sous l'eau afin de limiter l'échauffement produit par le frottement. La température de l'eau ne dépasse par 30°C. Les fibres de cellulose sont mises à nu de façon très grossière : la pâte obtenue est un agglomérat de lambeaux de tissus végétaux qui incluent les fibres et les vaisseaux.

2. Bois résineux

Le défibrage mécanique du bois résineux est précédé d'un autoclavage à 4 atmosphères, des rondins de bois, pour extraire grossièrement les matières résineuses. Des installations à marche continue ont été réalisées.

Les pâtes obtenues par procédés mécaniques sont donc assez grossières. De prix de revient peu élevé, elles entrent pour 75 % dans la composition du papier journal.

Les eaux résiduaires du procédé à défibrage mécanique sont surtout chargées de fibres (3-6 % du poids de bois traité), dont l'action peut être nocive à l'égard des Poissons par colmatage des ouïes (101). Les fractions solubles sont négligeables.

B) Procédés chimiques

Les opérations

L'obtention de la pâte de cellulose comporte trois opérations principales :

— la cuisson ou décreusage,

— le lavage,

— le blanchiment.

a) *Cuisson ou décreusage.*

La cuisson est l'opération qui consiste à hydroiyser la lignine et toutes autres substances à structure non fibreuse à l'état de dérivés solubles, libérant ainsi la cellulose des matières végétales.

La dynamique de cette attaque, qui peut être acide ou alcaline, est sous la dépendance de trois variables :

— la concentration de la liqueur en réactif hydrolysant,

— la température,

— la pression, variable généralement liée à la précédente.

La pâte de cellulose ainsi obtenue est dénommée « cellulose écrue » et présente une couleur brunâtre.

b) *Lavage.*

Le lavage a deux buts : déplacer par lavage à l'eau la liqueur de cuisson qui imprègne encore la pâte écrue, avant le blanchiment; ou bien, après ce dernier stade, priver la cellulose humide des produits chimiques qui peuvent l'imprégner.

Le lavage peut être effectué : soit dans une cuve traversée par un courant d'eau (procédé dit pile hollandaise), soit sur toile métallique, l'eau de lavage étant déversée à la partie supérieure de celle-ci.

Ce procédé est adopté sur les machines à papier à marche continue. Les installations sont, en règle générale, montées à contre-courant du liquide de lavage, les eaux les moins souillées étant recyclées. Les eaux résiduelles de lavage, les plus concentrées en déchets, le sont aussi en réactifs chimiques; elles sont traitées en vue de la récupération de ces derniers.

c) *Blanchiment.*

La coloration brune de la pâte écrue est due à la lignine qui imprègne encore la cellulose après lavage. Le blanchiment a pour but de solubiliser la lignine résiduelle à l'état de chlorolignate de sodium. Le chlore gazeux ou en solution, le bioxyde de chlore, les solutions d'hypochlorites sont utilisés à cet effet, un lavage ultérieur à l'aide d'une solution sodique permet la transformation de la chlorolignine en son sel de sodium soluble.

Les oxydants tels H_2O_2 ou Na_2O_2 sont utilisés pour stabiliser la blancheur.

Dans un atelier industriel de blanchiment le traitement par l'halogène ou les composés halogénés se fait en plusieurs stades, chacun d'eux s'accompagnant d'un lavage.

Les eaux de blanchiment de la pâte constituent la plus grande part des eaux résiduaires d'usine.

Les techniques

Les techniques conduisent à l'obtention de pâtes qui, selon le procédé mis en œuvre, son appelées :

— « pâtes semi-chimiques » ou
— « pâtes chimiques ».

Il n'existe pas de différence fondamentale quant aux moyens appliqués pour l'hydrolyse de la lignine dans l'un et dans l'autre cas.

Les méthodes semi-chimiques sont conduites en deux temps :

1° une hydrolyse ménagée de la lignine à température et pression réduites au sein de liqueurs faiblement concentrées en réactifs chimiques;

2° un traitement mécanique aboutissant à la dissociation des fibres cellulosiques.

L'intérêt de cette méthode, préconisée par Runkell, Marpiliero et Panacolli (92) réside dans le choix plus large des matières premières qu'elle permet (bois feuillus et plantes annuelles).

Les méthodes qui conduisent aux pâtes chimiques sont actuellement les plus importantes en raison de la pureté de la cellulose produite.

Ainsi, l'obtention de pâtes dites « pâtes chimiques » fait appel aux procédés qui permettent le contrôle le plus précis de l'hydrolyse sélective de la lignine en limitant l'attaque de la cellulose, dont il n'est pas possible de prévenir la dégradation partielle.

Ces procédés mettent en œuvre, pour la cuisson, des solutions dites « liqueurs blanches » à base de sulfite, bisulfite, acide nitrique, chlore, soude seule ou soude associée au sulfate de sodium.

a) *Procédés au sulfite.*

On utilise pour la cuisson une liqueur blanche tenant en dissolution le mélange sulfite de sodium (6 à 10 %) et carbonate de sodium (1 à 3,7 %). L'hydrolyse est effectuée à une température comprise entre 155 et 170°C pendant 6 à 7 heures. Après séparation (dépotage) de la liqueur de cuisson, la pâte écrue est lavée, puis soumise au blanchiment. En général, on effectue celui-ci au chlore par application de l'halogène, en phase aqueuse, en une fois, à la concentration de 24 %, ou en trois fois à la concentration de 12 à 15 %.

Le procédé au sulfite est surtout appliqué à l'hydrolyse préalable des bois pour pâtes semi-chimiques.

b) *Procédés au bisulfite.*

L'attaque du bois peut être conduite selon deux procédés industriels :

— le procédé préconisé par MITSCHERLICH (74) emploie une solution de bisulfite de calcium à 30-35 % sous 3 à 3,5 atmosphères.

Le lessiveur de cuisson du bois est chauffé de façon progressive et modérée par l'intermédiaire d'un serpentin parcouru par la vapeur d'eau surchauffée. Ce procédé est appliqué aux bois résineux; aussi, les fibres obtenues sont longues, flexibles et résistantes.

— le procédé RITTER-KELLNER (74) prescrit un chauffage direct dans une solution à 40-55 % sous 4 à 5 atmosphères pendant 8 heures à 135°. Les fibres produites sont courtes, car l'hydrolyse plus sévère affecte surtout l'extrémité des fibres, partie la plus labile. Mais d'une façon commune à ces deux procédés, la dégradation de la lignine peut être envisagée comme suit. Il se produit une sulfitation progressive des radicaux phénoliques et des radicaux aldéhydiques de la lignine. A une température inférieure à 110°, apparaît un acide lignosulfitique insoluble.

Au-dessus de 110°, l'acide lignosulfitique se solubilise, mais il apparaît un précipité de lignate de calcium. L'élévation ultérieure de la température amène une résinification de cet acide, ce qui confère à la liqueur de cuisson une coloration noirâtre (liqueur noire).

Au laboratoire a été réalisée l'extraction de la cellulose à l'aide d'un réactif bisulfitique dans lequel le magnésium est substitué au calcium (procédé MAGNÉFITE).

L'idée de la substitution du cation a conduit à l'adoption du procédé au bisulfite d'ammonium; celui-ci est appliqué industriellement dans une usine landaise qui traite le bois résineux. Le bienfait de cette substitution consiste dans l'abaissement notable de la charge tant organique que minérale des effluents.

c) *Procédé à l'acide nitrique.*

Breveté par Day (74) en 1947, il prescrit un traitement des végétaux par l'acide nitrique. Cette extraction nitrique de la cellulose native a été pratiquée par Dupont et Escourrou au laboratoire.

L'expérience prouve que le rendement en α cellulose est maximum lorsque la matière végétale est traitée à 15°C par l'acide nitrique à 30° Baumé.

Ce procédé peut être appliqué à toutes les matières premières végétales habituelles.

Les différents traitements sont rapportés ci-après :

1. LESSIVAGE			
Imprégnation nitrique	3 heures		40°-50°
Action d'eau bouillante	7 heures		
Traitement à la soude	15 minut.	50 ‰	65°
Action eau tiède	2 heures 30 minut.	40 ‰	80°
Action chlore gazeux	1 h. 30	2,5-3 %	60°
Traitement à la soude	2 heures	10-20 g/litre	25°
Lavage			
Traitement à la soude	2 heures	120 g/litre	
2. LAVAGES			
3. BLANCHIMENT			
Traitement à l'hypochlorite de sodium naissant	2 heures		40°
Lavage terminal à l'eau chlorhydrique			

Cette pâte de cellulose très riche en α cellulose, contenant peu de pentosanes du fait de l'hydrolyse nitrique, à teneur en cendres relativement basse, est une excellente matière première pour l'industrie textile.

d) *Procédé au chlore.*

Le procédé mettant à profit le pouvoir désincrustant du chlore gazeux ou en solution aqueuse (Cl_2, nH_2O) a reçu grâce à Cataldi-Pomilio (74) et de Vains (74) une application industrielle dès 1925. Une hydrolyse alcaline précède la chloration gazeuse. Les opérations sont conduites comme il est indiqué dans les tableaux n° 3 et n° 4.

TABLEAU N° 3

1. *Hydrolyse préalable*	2 *Essorage Contusion*	3. *Chloration*	4. *Lavage*
10 à 30 g/litre NaOH 1 à 4 heures 80-90° à pression atmosphérique		Chlore gazeux	Alcalin dilué et froid

Traitements appliqués à la matière première
(Procédé POMILIO)

TABLEAU N° 4

1. *Hydrolyse préalable*	2 *Lavage*	3. *Chloration*	4. *Lavage*	5. *Blanchiment*
8-12 g/lit. NaOH 3,2 à 4,5 atmosphères 3-4 heures		Eau de chlore saturée 4-6 g/litre 1 heure	Solution alcaline 6 % Eau	Chlorure de chaux 1 g chlore actif/litre

Traitements appliqués à la matière première
(Procédé de VAINS)

L'action de l'halogène sur la lignine peut être envisagée selon les deux schémas de réaction :

$$H - R + Cl_2 \rightarrow Cl - R + H Cl \qquad \textit{Chloration}$$

$$R - CHO + Cl_2 + H_2O \rightarrow R - COOH + 2\,H Cl \qquad \textit{Oxydation}$$

Il faut donc éviter l'action oxydante du chlore en milieu aqueux sur la cellulose. Aussi GRAND a-t-il proposé d'utiliser préférentiellement l'acide hypochloreux

$$H - R + H ClO \rightarrow Cl - R + H_2O$$

Les liqueurs utilisées seraient des solutions d'acide hypochloreux contenant un peu de chlore libre dissous qui suffirait à assurer une réaction parasite :

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H ClO + H Cl$$

L'acide chlorhydrique réagit sur l'acide hypochloreux en excès selon la réaction :

$$H\,Cl + H\,ClO \leftrightharpoons Cl_2 + H_2O$$

Cette réaction réversible est orientée dans le sens de la production de chlore, cet halogène étant combiné à la lignine au fur et à mesure de sa formation. Ce procédé peut être appliqué aux pailles de Graminées, à l'Alfa, aux bagasses de Canne à sucre, aux bois de Peuplier.

Les jus d'hydrolyse préalable du procédé de Vains sont très alcalins puisqu'il s'agit de solutions diluées de soude caustique; ceux du procédé Cataldi ont une réaction neutre car l'acide chlorhydrique formé est neutralisé lors du lavage alcalin terminal. Autrefois, toutes ces eaux étaient, dans la majorité des cas, éliminées sans traitement préalable. Le chlorolignate de sodium, les dérivés chlorés et oxydés des tanins, des matières pectiques, des oses sont leurs composants organiques habituels. La charge minérale de ces effluents consiste en chlorure de sodium formé lors du lavage alcalin de la pâte chlorhydrique.

e) *Procédé à la soude.*

La délignification à la soude était, à l'origine, un procédé appliqué au traitement des pailles. L'Anglais Hougton (74) l'applique au traitement du bois par l'emploi de la lessive à 135-140 g de NaOH/litre. En dehors de l'effet d'hydrolyse proprement dit, une salification des radicaux acides et phénoliques de la lignine se produit. Le lignate alcalin ainsi obtenu est hydrosoluble.

Les liqueurs noires résiduaires de ce procédé contiennent des huiles, des cétones, de l'alcool méthylique, substances rencontrées habituellement dans les jus de pyrogénation du bois.

Les substances pectiques, composants les plus labiles, sont attaquées à basse température; la désacétylation et la déméthoxylation de la lignine ne se produisent qu'à plus haute température.

La cellulose subit une hydrolyse en polysaccharides. Les hémicelluloses se dégradent en pentoses, hexoses et acides aldoniques.

Les cires, les graisses, les résines sont saponifiées.

La réaction de formation du lignate de sodium consomme une grande quantité de soude caustique.

Le procédé qui ne ménagerait pas un système de récupération des jus d'hydrolyse du bois, ou liqueurs noires, outre la pollution extrêmement grave qu'il provoquerait du fait de leur déversement dans les cours d'eau (26, 42, 57, 78, 102, 103, 104) se révèlerait aussi être très onéreux de part sa consommation en réactif chimique.

Aussi récupère-t-on pour la plus grande part les réactifs chimiques selon une technique exposée au II[e] chapitre.

f) *Procédé au sulfate (procédé dit Kraft).*

Plus économique que le procédé à la soude, et aussi moins agressif pour la fibre cellulosique, le procédé Kraft, qui dérive du précédent par substitution partielle du sulfate de sodium à la soude, s'applique indifféremment aux bois feuillus et aux bois résineux. On doit à Bray et Singer et Voiret (106) l'idée de cette modification.

Des possibilités d'examen de ce procédé nous ont été offertes dans une usine du Sud-Ouest de la France et nous en rapporterons l'essentiel en évoquant certaines particularités d'application qui sont originales dans l'usine.

Ce sont précisément les eaux résiduaires des traitements effectués dans cette usine qui font l'objet de l'étude personnelle exposée dans la seconde partie de notre thèse.

DEUXIÈME CHAPITRE

PRODUCTION DE CELLULOSE DE FEUILLUS PAR LE PROCÉDÉ AU SULFATE DE SODIUM

DEUXIÈME CHAPITRE

PRODUCTION DE CELLULOSE DE FEUILLUS PAR LE PROCÉDÉ AU SULFATE DE SODIUM

Première Partie

LE PROCEDE DIT KRAFT AU SULFATE DE SODIUM

Nous l'exposons plus en détail puisqu'il est à l'origine des eaux résiduaires dont certaines propriétés font l'objet des travaux que nous présentons.

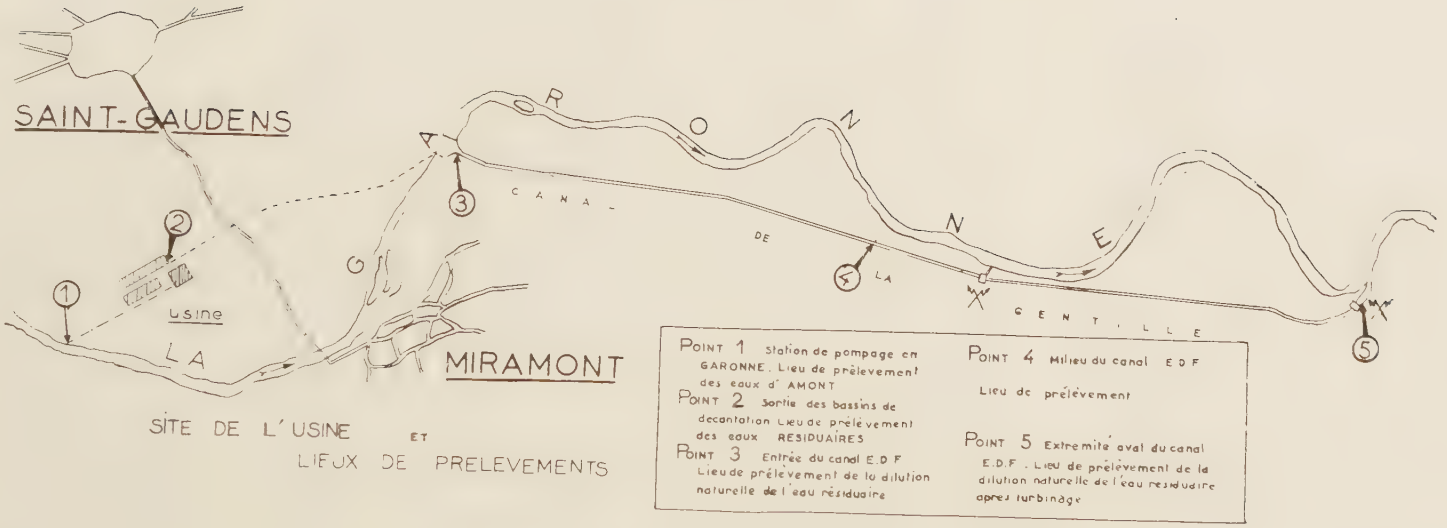
Nous situons cette description dans le cadre de l'usine où les eaux sont produites.

La conjonction de facteurs favorables, en particulier économiques, a déterminé la construction à Saint-Gaudens d'une usine de cellulose, dite « Cellulose d'Aquitaine », traitant des bois de feuillus. Le hêtre des Pyrénées ou de la partie Sud du Massif Central représente environ les trois-quarts de la matière première mise en œuvre, le reste étant constitué par des essences diverses : bouleau, peuplier, charme, chêne.

La « Cellulose d'Aquitaine » est la seule usine d'Europe Occidentale à fabriquer une pâte de feuillus par cuisson selon le procédé dit Kraft au sulfate de sodium et blanchie au bioxyde de chlore.

L'usine traite annuellement 450.000 stères de bois. Son équipement permet la production quotidienne de 200 tonnes de pâte blanchie sèche, de diverses qualités, satisfaisant la demande de l'industrie papetière. Elle est en mesure de répondre également aux éventuels besoins de l'industrie textile de synthèse et de l'industrie chimique de synthèse (Service des Poudres).

SCHEMA N° 1



SITE DE L'USINE ET LIEUX DE PRELEVEMENTS

A) Implantation de l'usine et conditions particulières du déversement

L'usine est située sur la rive gauche de la Garonne dont le débit, bien que torrentiel et fluctuant, suffit à assurer les besoins en eaux. Le lit du fleuve permet la décharge des eaux résiduaires de fabrication.

Celles-ci transitent au travers de deux bassins de décantation, installés en parallèle et totalisant 1.800 m^3 de capacité, avant d'être déversées en Garonne par un collecteur souterrain de 1.625 m de longueur. L'extrémité du collecteur est immergée dans le lit du fleuve côté rive droite à l'entrée d'un canal hydroélectrique de 6 km de long, équipé en son milieu et à son extrémité aval de deux centrales. Ainsi, les eaux résiduaires de l'usine passent en totalité dans le canal. Le mélange résultant est rendu homogène grâce aux deux turbinages qui sont effectués. Le régime de la Garonne conditionne la dilution naturelle de l'eau résiduaire dans le canal E.D.F. (point 5 des prélèvements, voir schéma n° 1, topographie des lieux) : la plus faible est réalisée à l'étiage, alors que la totalité des eaux du fleuve est dérivée dans le canal sous un débit de 15 m^3/seconde (le débit d'eau résiduaire est alors le 1/40 du débit de la Garonne) ; la plus grande lorsque l'apport du fleuve autorise le débit maximum de 60 m^3/seconde dans les turbines.

B) Techniques de fabrication

1. *Cuisson de la pâte.*

Le mélange des bois dont l'origine botanique a déjà été précisée se fait à la coupe des rondins; ceux-ci sont réduits en copeaux. La cuisson (*) proprement dite est effectuée dans quatre lessiveurs, plaqués intérieurement d'acier inoxydable, qui peuvent recevoir chacun 20 tonnes de copeaux. La liqueur dans laquelle la cuisson sera effec-

(*) Lorsque l'usine produit la pâte textile, les copaux subissent une hydrolyse préalable en milieu acide qui décompose les pentosanes et les hémicelluloses.

tuée résulte du mélange d'une solution de soude, sulfate de sodium et sulfure de sodium dénommée « liqueur blanche » et d'une partie de la liqueur noire résiduelle des cycles de cuisson précédents.

L'hydrolyse sélective de la lignine dépend de trois variables :

— la température,

— la pression,

— la sulfidité de la solution définie par le rapport :

$$\frac{Na_2S}{1/2\ Na_2S + NaOH} \times 100$$

qui doit être ajustée à un taux optimum compris entre 20 et 30 %.

L'alcalinité du milieu est assurée d'une part par la soude caustique, d'autre part par le sulfure de sodium qui, en milieu aqueux, s'hydrolyse suivant la réaction :

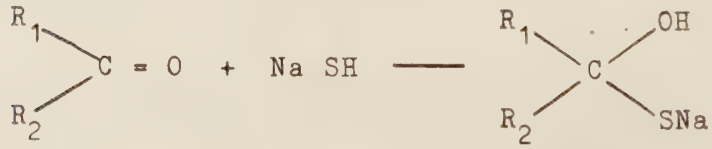
$$Na_2S + H_2O \leftrightharpoons NaHS + NaOH$$

Le mélange soumis à la cuisson est le siège d'un ensemble complexe de réactions qui selon Navarro Sagrista (79) comporterait entre autres :

— la salification à l'état de sel de sodium des fonctions acides organiques libres,

— la formation de phénates alcalins à partir des oxydriles phénoliques libres,

— la fixation du monosulfure de sodium sur les groupes carbonyles suivant le schéma :



— la déméthylation de la lignine par action du sulfure acide et du sulfure neutre

$$R - OCH_3 + Na\,SH \longrightarrow R - ONa + SH\,CH_3$$

$$2\,R - OCH_3 + Na_2S \longrightarrow 2\,R - ONa + S(CH_3)_2 \quad (1)$$

Les sulfures de méthyle, de diméthyle et le disulfure de diméthyle et leurs homologues supérieurs, confèrent aux eaux résiduaires et aux effluents gazeux du procédé Kraft une odeur nauséabonde caractéristique, d'autant plus perceptible que le seuil d'olfactibilité de ces substances est bas.

Les gaz en surpression dans les lessiveurs, à la fin de la cuisson, sont évacués par une purge partielle appelée « soufflage ».

Les vapeurs éliminées lors du soufflage contiennent une partie des thiols volatils apparus lors de la cuisson; elles sont récupérées, condensées, oxydées et rejetées à l'effluent. Nous donnerons plus loin les détails de cette opération.

La surpression résiduelle permettra de siphoner le produit de cuisson dans un « blow-tank », réservoir de 500 m^3 de capacité.

La détente des gaz provoque la désagrégation des copeaux en une masse solide, de consistance pâteuse et de couleur brunâtre, dénommée « pâte écrue ».

La masse liquide, que l'on sépare de la pâte de cellulose, tient en solution l'alcali-lignine et les substances d'hydrolyse résultant de la destruction des composants non fibreux du bois.

---

(1) La duplication de cette dernière molécule fournirait du disulfure de diméthyle.

Ces matières confèrent à la liqueur, après cuisson, une couleur noirâtre; aussi la dénomme-t-on « liqueur noire ».

2. *Epuration.*

A l'époque où les prélèvements étaient effectués, on diluait avec de la liqueur noire la pâte écrue avant de la séparer des incuits (nœuds, bûchettes) ainsi que des particules solides minérales.

Les eaux provenant de l'atelier d'épuration étaient rejetées, pour une moitié, à l'égoût intérieur de l'usine et pour l'autre dans le canal à rondins, par lequel les tronçons de bois sont amenés par flottage du parc de stockage à l'atelier de découpage. Elles étaient ensuite déversées à l'égoût.

Actuellement, l'épuration comprend :

— avant lavage, le triage, la mise en fibres et le recyclage des nœuds et incuits, sans perte de liqueur noire, puisqu'elle est totalement récupérée;

— après le blanchiment, l'élimination dans des épurateurs tourbillonnaires des particules minérales.

A ce stade, la pâte ne contient plus de liqueur noire. Aussi, les eaux résiduaires du dernier stade de l'épuration sont-elles déversées directement à l'égoût.

3. *Lavage.*

Le lavage a pour objet d'éliminer la liqueur noire contenue dans la pâte écrue; les eaux résiduelles du lavage sont fortement concentrées en liqueur noire, aussi sont-elles envoyées à l'atelier de récupération des sels minéraux.

La pâte est lavée sur quatre filtres à contre-courant du liquide de lavage qui est de l'eau chaude propre déversée sur le dernier d'entre eux.

4. *Blanchiment.*

Ce traitement comprend quatre stades :

— une chloration suivie d'un lavage avec une eau froide;

— une sodation suivie d'un lavage à l'eau froide, puis à l'eau tiède, à laquelle de petits volumes d'eau oxygénée

sont ajoutés lorsqu'il s'agit d'atteindre une grande blancheur;

— un traitement à l'hypochlorite de sodium suivi d'un lavage;

— un traitement au bioxyde de chlore, qui permet d'atteindre la meilleure blancheur sans diminuer la résistance des fibres de cellulose; celui-ci étant suivi d'un lavage à l'eau chargée de SO_2 pour pallier l'attaque de la machine par ClO_2. Les eaux résiduaires de ce stade de blanchiment sont récupérées et renvoyées à la chloration.

5. *Le presse-pâte.*

La pâte de cellulose, après son blanchiment, est mise sous forme de bande par compression et déshydratation progressive. La pâte est soutenue dans la première partie de cet atelier de fabrication par une toile de bronze en même temps qu'elle est essorée par compression entre des rouleaux.

Elle peut ensuite progresser grâce à la rigidité acquise entre les rouleaux-presses, seuls points d'appui qui la soumettent simultanément à des pressions croissantes (14-140 kg/cm/linéaire) et la dessèchent.

La bande de cellulose traverse un séchoir de type descendant. Elle est ensuite découpée en feuilles et conditionnée.

C) Traitement des sous-produits et résidus

I. *Traitement oxydatif des condensats de soufflage de la pâte écrue et d'évaporation de la liqueur noire*

Nour avons dit :

— que le soufflage d'un lessiveur de cuisson réalise l'extraction en phase vapeur d'une partie des sulfures organiques formés lors de la cuisson. Le volume de vapeur condensée est de 40 m^3/heure.

— que la concentration de la liqueur noire en vue de sa combustion libère aussi de tels produits organiques soufrés et que la vapeur résultant de l'évaporation donnait environ 40 m^3/heure de condensats.

Les gaz incondensables sont injectés dans un four où ils brûlent. On applique à ces solutions de thiols, qui sont des substances très volatiles, un traitement oxydatif comprenant successivement :

a) une addition de solutions sulfuriques,

b) une oxydation à l'air, pulsé à contre-courant ; cet air pollué étant lui-même incorporé ensuite au circuit de combustion des gaz incondensables. A ce stade (*) 90 % des sulfures organiques sont détruits ;

c) la dilution dans les eaux chlorées du blanchiment. A cet effet, on prend soin de récupérer les eaux chlorées résiduelles et oxydantes du blanchiment, dont le débit est de 700 m^3/heure et les solutions sulfuriques résiduelles de la préparation du bioxyde de chlore (200 litres/heure). A ce stade terminal (*), les thiols sont détruits en totalité.

On sait que l'odeur des mercaptans est nauséabonde. L'adoption de ce mode opératoire a abaissé notablement cet inconvénient du procédé Kraft. La très faible odeur d'anhydride sulfureux résultante, n'est perceptible que dans les zones proximales de l'usine, surtout par temps humide et couvert. Le seuil d'olfactibilité de SO_2 se situe à 1 ppm.

2. *Recyclage des réactifs chimiques.*

a) *Concentration et combustion des liqueurs noires.*

Il a été dit chapitre I que la charge minérale et organique des liqueurs noires, dans les usines d'extraction de la cellulose par procédés chimiques, faisait obligation de les détruire.

Le déversement continu dans les cours d'eau rendrait très rapidement le milieu abiotique, et se révèlerait de surcroît très onéreux pour cette industrie, par perte de substances chimiques récupérables.

La liqueur noire provenant du lessivage est pour la plus faible part recyclée :

(*) Renseignements communiqués par la Cellulose d'Aquitaine.

— dans les lessiveurs pour la cuisson en mélange avec la solution de réactifs fraîchement préparée;

— dans le blow-tank pour diluer la pâte dont la concentration est amenée de 10 à 2,5 %;

— et dans le premier temps de l'épuration lors de l'élimination des nœuds et des incuits et avant lavage; dans ces derniers cas, l'apport de liqueur noire a pour but d'amener la pâte écrue à consistance fluide qui permette son pompage d'un atelier à un autre.

La part la plus importante, qui est excédentaire, est traitée en vue de sa combustion et de la récupération des produits chimiques.

Les eaux résiduaires du lavage de la pâte écrue dont la richesse en liqueur noire est importante sont récupérées et sont mélangées à la fraction excédentaire de liqueur noire. Le mélange est stocké puis concentré par évaporation à 25 % d'humidité.

Le chauffage qui produit la vaporisation de l'eau provoque la volatilisation des thiols, dont la majeure partie restait encore en solution dans la liqueur noire. Les condensats d'évaporation subissent une destruction oxydative dans l'atelier spécialisé.

Le jus pyroligneux très minéralisé ainsi obtenu est injecté dans la chaudière de récupération où il brûle à la façon d'un fuel-oil. La matière organique se consumme, tandis que les sels minéraux passent en fusion, tombent dans une cuve contenant la liqueur verte placée sous la sole de la chaudière et se solubilisent.

L'énergie thermique récupérée permet de produire soit la vapeur, soit, après transformation, l'énergie électrique nécessaire au fonctionnement de l'usine.

b) *Caustification du salin.*

La solution saline ainsi obtenue est dénommée « liqueur verte ». Elle contient :

CO_3Na_2 résultant de la carbonatation de la soude en excès dans la liqueur noire;

CO_3Na_2 résultant de la combustion du lignate de sodium de la même liqueur;

SNa_2 préexistant dans la liqueur noire;

SNa_2 provenant de la réduction du SO_4Na_2 introduit à ce niveau dans le cycle de fabrication pour compenser les pertes de réactifs.

La soude est régénérée par caustification de ce « salin » selon le schéma de réaction ;

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\ NaOH$$

Le sulfure de sodium formé et le sulfate de sodium ajouté n'entrent pas en réaction.

Les boues de carbonate de chaux (3,5 tonnes/heure) sont lavées et essorées pour récupérer soigneusement l'alcali et sont mises en épandage.

Les dernières eaux de lavage de boues sont pompées vers la cuve placée à la base de la chaudière de récupération; elles dissolvent les sels minéraux au fur et à mesure que les libère leur fusion.

3. *Origine et traitement de l'effluent de l'usine.*

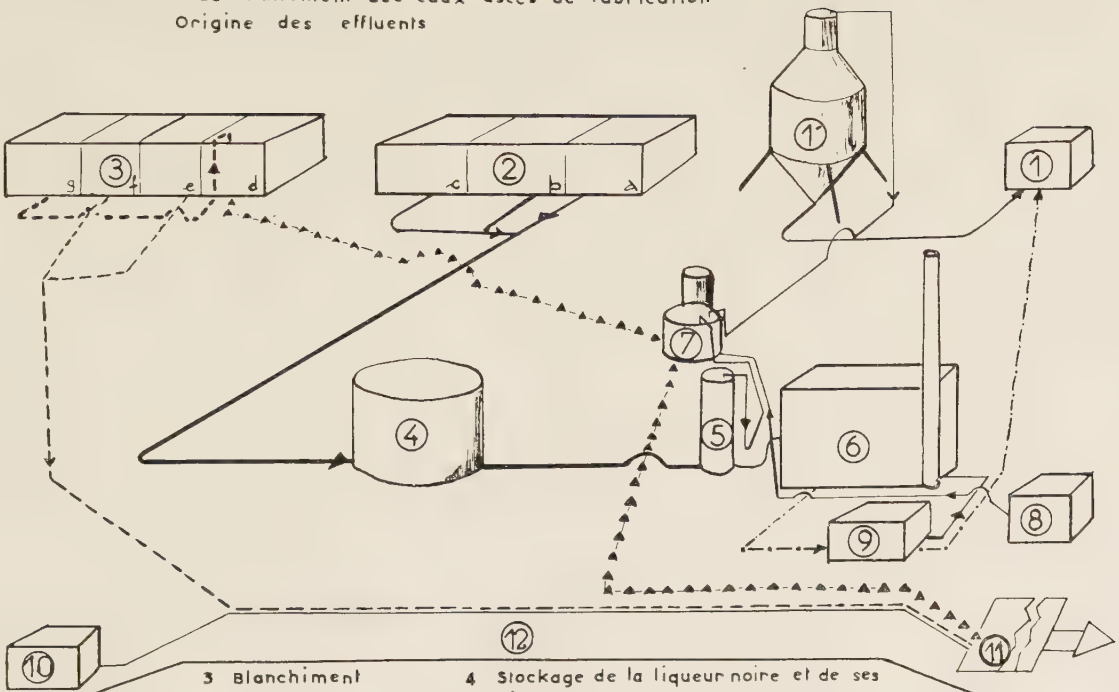
a) *Bilan intérieur des eaux résiduaires de fabrication.*

(Cf. schéma n° 2)

La liqueur noire contenue dans les eaux issues du lavage (2) a-b-c) est stockée dans une cuve de 1.500 m^3 (4), concentrée (5) par évaporation et brûlée dans la chaudière de récupération (6). Le « salin » ainsi récupéré, constitué en majeure partie de carbonate de sodium en solution, est régénéré par caustification à la chaux (9). La liqueur blanche récupérée par ce procédé est pompée vers l'atelier de lessivage (1). Les boues de caustification sont mises en épandage (12). Leurs dernières eaux de lavage ou liqueur faible sont envoyées par pompage à la base de la chaudière de récupération (6).

Les condensats de soufflage des lessiveurs (1'), et ceux d'évaporation de la liqueur noire (5), subissent une destruction oxydative (7) par l'air, à la fois par les eaux résiduelles en provenance de l'étage de chloration (3d) du blanchiment et celles sulfuriques, qui sont résiduelles à la préparation du bioxyde de chlore en provenance de l'atelier des produits chimiques (8).

Installation de traitement des eaux usées de fabrication
Origine des effluents



3 Blanchiment
d . stade au chlore
e . soda tion
f . javellisation
g . stade au ClO_2

4 Stockage de la liqueur noire et de ses dilutions
5 Concentration
6 Combustion
7 Oxydation des condensats
8 Produits chimiques
9 Caustification
10 Services généraux
11 Bassin de décantation
12 Aire d'épandage des boues

1 Lessivage
1' Cuisson
2 Lavage a.b.c

Les eaux du stade (3g) du blanchiment de la pâte au bioxyde de chlore sont remises en circuit en (3d).

b) *L'effluent provoquant la pollution.*

α) *En période de marche normale de l'usine.*

L'effluent résulte du mélange :

1° des eaux alcalines (150 m^3/heure) du deuxième stade de blanchiment (3e) (sodation) et du troisième stade (3f) (traitement à l'hypochlorite). La solubilisation à l'état de sels de sodium de la chlorolignine et des substances ayant subi l'action chlorurante et oxydante de l'halogène (tanins, pentosanes, etc., à l'état d'hydrosols de pouvoir absorbant variable), procure des eaux de fabrication fortement souillées, très colorées, génératrices de mousses abondantes, à forte DBO ; leur charge minérale est faible. Leur réaction est alcaline (pH 10-11);

2° des eaux acides (700 m^3/heure), résiduaires du premier stade de blanchiment au chlore (3d), qui transitent par l'atelier d'oxydation (7) des condensats (80 m^3/heure), où elles sont mélangées aux liqueurs acides et minéralisées (200 l/heure), génératrices du bioxyde de chlore. Elles produisent aussi des mousses assez abondantes. La charge organique et minérale de ces eaux est faible. Leur réaction est acide (pH 2-3);

3° des eaux usées des services généraux de l'usine.

Les eaux résiduaires de l'usine résultent donc du mélange de ces trois phases. Leur charge minérale est ainsi augmentée par production de ClNa résultant de la neutralisation des eaux alcalines, provenant des étages (3e) et (3f) du blanchiment, par les eaux chlorhydriques de l'étage (3d).

β) *En cas de perturbation dans la marche de l'usine.*

La perturbation consiste soit en une mauvaise combustion des liqueurs noires (bois traité trop vert), ou en une panne des évaporateurs (cette dernière ayant un caractère exceptionnel), soit en incidents de marche qui provoquent l'écoulement temporaire de petites quantités de liqueurs noires :

(*) DBO - abrév. Demande biochimique en oxygène.

— au niveau de l'atelier d'épuration de la pâte écrue,

— au niveau des évaporateurs (par entraînement).

Dans le premier cas, la possibilité de stockage permet d'éviter les déversements des jus concentrés de cuisson dans le cours d'eau récepteur.

Dans le second, les « filets » de liqueur noire ne peuvent pas être récupérés. Ils sont dilués dans l'égoût intérieur de l'usine dont le pH peut être ainsi élevé à des valeurs voisines de 9 ou 10.

c) *Traitement final de l'effluent.*

Les eaux usées transitent dans deux bassins de décantation à l'intérieur desquels les matières en suspension se déposent; elles subissent une correction de pH :

— par l'acide sulfurique pour les eaux alcalines,

— par les boues de caustification pour les eaux acides.

Les eaux usées ont une couleur brun jaunâtre au déversement. Leur odeur est très faible mais caractéristique du procédé Kraft. Toutefois, celle-ci est réduite dans de grandes proportions lors du traitement oxydatif des condensats de soufflage et d'évaporation.

Ces eaux ne moussent guère en raison de la présence des substances tensio-actives de synthèse ajoutées au niveau de l'atelier d'oxydation.

Dès la sortie des bassins de décantation, l'effluent est canalisé par un collecteur souterrain, vers le fleuve.

On conçoit que le débit de ce dernier joue un rôle capital dans la dilution des rejets.

Deuxième partie

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DE L'EFFLUENT KRAFT

A) Etude physicochimique de l'effluent et du milieu récepteur

La composition de l'effluent n'est pas constante, mais évolue, tant pour la charge minérale que pour la charge organique, entre des valeurs limites qu'il importait de connaître.

C'est la raison pour laquelle nous avons répété les prélèvements, de mars à juillet 1960, poursuivant ultérieurement par des prélèvements moins fréquents définitivement arrêtés en avril 1961.

1. Prélèvements

Les différents échantillons d'eau recueillis sont des prélèvements de surface (1 m environ de profondeur).

Nous avons utilisé pour cela un jeu de flacons de 2.000 ml de capacité unitaire — en Pyrex — sur l'ouverture desquels un bouchon de liège, lui-même traversé de deux tubes de verre Pyrex, est adapté au moment du prélèvement.

Le flacon préalablement rincé avec le type d'eau qu'on veut recueillir est placé dans un panier métallique, lesté au plomb, muni d'un anneau latéral qui le protège des chocs et qui l'enserre étroitement.

La conservation des eaux est effectuée en chambre froide à la température de + 4°C.

2. Techniques analytiques

Les différentes investigations pratiquées (31, 66, 73, 110) dans le domaine physicochimique intéressent :

I. *La mesure des débits.*

- de la Garonne (renseignements communiqués par l'E.D.F.);
- des eaux vannes de l'usine.

Le régime du fleuve est défini : — par une période de hautes eaux qui s'étend de novembre à février; celles-ci sont augmentées de celles de fonte des neiges de mars à mai; — par une période de basses eaux de juin à septembre, l'étiage se situant en août-septembre (débit 15 m^3/seconde). On doit trouver dans la pluviosité notable du printemps 1960 l'explication du débit élevé du fleuve au cours de la période correspondant à nos essais.

II. *La température des eaux.*

III. *La mesure du pH.*

La mesure électrométrique du pH est pratiquée dès la fin des prélèvements.

IV. *La détermination de l'oxygène dissous.*

La mesure est effectuée selon la technique de Winkler (111). Nous avons eu recours pour cela aux flacons spéciaux dont Le Strat et Coin (70, 81) préconisent l'emploi. La fixation de l'oxygène est effectuée dès l'instant des prélèvements sur hydroxyde manganeux. Le dosage iodométrique ultérieur a été effectué au laboratoire sous un délai qui n'a jamais excédé 2 heures. Les valeurs trouvées sont consignées aux tableaux n° 5 à 9.

V. *La détermination du résidu sec à* 110°C.

Celui-ci est déterminé de façon habituelle.

Une partie aliquote de 200 ml, versée dans une capsule de silice tarée (soit p_1), est évaporée au bain-marie jusqu'à siccité, puis la capsule est maintenue à l'étuve à + 110°C jusqu'à poids constant. Les pesées sont régulièrement effectuées après refroidissement de la capsule dans un exciteur (soit p_2). Nous avons aussi déterminé, pour l'eau résiduaire, le résidu minéral à 700°C; à cet effet, la capsule tarée dans laquelle le résidu sec à 110°C a été recueilli est portée 15 minutes dans un four à moufle chauffé au rouge vif (700°C), afin de brûler la matière organique.

On pèse après refroidissement de la capsule à l'excitateur (soit p_3) :

$p_2 - p_1$ = poids du résidu sec à 110°C

$p_3 - p_1$ = poids du résidu sec à 700°C

VI. *La détermination de l'oxydabilité des eaux.*

Celle-ci permet de connaître la teneur en matières organiques dissoutes (19, 75) des échantillons analysés en prenant pour critère l'aptitude de ces eaux à réduire certains réactifs oxydants, dans des conditions thermodynamiques bien définies. En principe, on mesure le volume de liqueur titrée oxydante réduit par une prise d'essai de l'eau examinée. La liqueur titrée oxydante que nous avons employée est la solution de MnO_4K N/80. Nous avons eu recours aux techniques préconisées par Fouillouze (44) :

— à froid en milieu acide, après 4 heures de contact des eaux à essayer avec un excès de réactif oxydant, qu'on évalue par un dosage en retour;

— à chaud en milieu alcalin, après 10 minutes de contact à 100°C (détermination des matières organiques d'origine animale);

— à chaud en milieu acide, après 10 minutes de contact à 100°C (détermination des matières organiques d'origine végétale).

Les résultats sont consignés aux tableaux n° 5 à 9.

VII. *La demande biochimique en oxygène à échéance de 5 jours (DBO$_5$).*

Celle-ci peut être définie, selon Rodier (91) : « La DBO_5 est la quantité d'oxygène éventuellement consommée par des germes aérobies pour assurer la décomposition dans des conditions bien déterminées des matières organiques contenues dans l'eau examinée.

Cette détermination peut rendre compte, dans une certaine mesure, de la pollution réalisée par la décharge (12, 98, 109), dans le cours d'eau, de l'effluent industriel.

a) *Des eaux de rivières.*

Lors des prélèvements de l'eau d'amont et des eaux d'aval, on recueille séparément deux échantillons, dans

les flacons de Le Strat et Coin qui bouchent émeri de façon à éviter tout échange d'oxygène avec l'air. On dose l'oxygène dissous sur l'un des échantillons, (soit t_1), l'autre est abandonné 5 jours à 20° à l'obscurité. Ce délai atteint, on dose l'oxygène dissous résiduel, (soit t_2).

La différence $t_1 - t_2$ est la DBO_5 des eaux examinées.

b) *Des eaux résiduaires.*

En raison de la valeur élevée de la demande biochimique en oxygène souvent présentée par les eaux résiduaires brutes, la détermination directe de cette caractéristique biochimique risque de perdre sa signification ; la quantité d'oxygène dissous à l'instant du prélèvement ne constitue pas un excès suffisant par rapport à la DBO_5.

Comme il est classique dans ce cas, la détermination est pratiquée sur une dilution des eaux vannes; elle est effectuée à un taux connu (1/50 ou 1/100) avec de l'eau (*) déminéralisée et parfois réoxygénée.

On prépare au laboratoire 500 ml de cette dilution L'oxygène dissous y est dosé immédiatement sur une partie aliquote, (soit t_1); une autre partie est versée dans le flacon bouchant émeri de Le Strat et Coin sur lequel le même dosage est effectué 5 jours après, (soit t_2).

La différence $(t_1 - t_2) \times$ taux de dilution donne la DBO_5 de l'échantillon d'eau résiduaire.

Les valeurs trouvées sont consignées aux tableaux n° 5 à 9.

VIII. *La détermination des chlorures*

Les méthodes volumétriques habituelles (Mohr ou Charpentier-Voiilard) n'ayant pu être appliquées, compte tenu de la coloration propre des eaux résiduaires brutes, nous avons utilisé la méthode de Schales (93) au nitrate mercurique. L'indicateur coloré est un indicateur de pH à

(*) L'eau de la dilution est de l'eau de ville déminéralisée sur résines échangeuses d'ions. Mais si son mode de préparation a été la distillation, en appareil de Pyrex, elle devrait être au préalable réoxygénée par agitation puis laissée, un temps suffisament long, en équilibre avec l'air ambiant.

L'eau ainsi obtenue, doit être en particulier exempte de cuivre, cet élément manifestant selon certains auteurs (88) un action inhibitrice sur la DBO_5.

TABLEAU N° 5

Point 1	Heure	Temps	Débit du fleuve en m³/sec.	Température en °C	pH	Oxygène dissous en mg/l	Résidu sec à 110 °C en mg/l	OXYDABILITÉ en mg O_2/litre			DBO_5 en mg/l	Chlorures en mg ion Cl^-/l	Sulfates en mg ion sulf./l	Dureté totale en ° Français/l
								10 minutes 100 °C		4 heures Froid				
								milieux						
								acide	alcalin	acide				
17-3-1960	10 h	pluie	84,0	7°	7,65	11,49				4,70		5,65	—	10,6
26-3-1960	12 h 15	beau temps	62,3	10°	»	10,41		1,80	1,30	6,40	1,94	3,55	—	8,10
8-4-1960	10 h 45	»	62,3	11°5	7,80	10,72	72	0,40	1,00	1,50	1,94	3,19	—	8,16
20-4-1960	10 h 30	pluie	69	8°	7,7	11,44	40	1,14	1,08	1,70	2,67	2,84	—	8,53
27-4-1960	10 h 30	beau temps	84,7	10°	7,65	10,80	110	2	1,20	4,70	2,25	2,74	2	7,70
6-5-1960	15 h 40	»	76,8	10°	7,80	10,67	128	1,70	0,50	5,50	2,57	2,66	2	7,55
16-5-1960	10 h 32	pluie	120	12°	7,90	10,91	139	10,2	5,3	0,10	3,28	2,73	11,6	6,7
4-7-1960	10 h 37	beau temps	65,0	13°	7,55	10,47	135	0,90	0,38	5,20	0,13	3,55	1,66	7,26
11-7-1960	15 h 25	»	61,0	15°	7,75	10,54	138	0,55	1	5	0,50	4,60	8,32	8,30
18-7-1960	9 h 12	»	47,0	15°	7,70	9,60	325	1,45	0,70	5,40	2,12	2,48	68,2	8,50
22-7-1960	8 h 48	»	56,0	14°	7,85	10,22	112	3,20	1	6,40	1,97	3,19	56,5	14
3-9-1960	10 h	»	17,0	17°	8,20	9,73	82	0,20	0,50	5	0,28	3,55	31,2	10,1
16-9-1960	10 h 15	»	59,0	14°	7,65	9,50	140	1,64	0,73	4,90	2,32	3,19	61,5	7,9
1-2-1961	10 h	pluie	77,0	6°	8	13,15	170	0,80	—	7	4,15	3,15	6,24	
10-4-1961	10 h	beau temps	89,0	10°	7,95	11,15	155	22,4	—	7,70	4,95	4,60	2,08	9

TABLEAU N° 6

Point 2	Heure	Température en °C	pH		Débit des eaux résiduaires en Mm³/jour	Résidu sec à 110 °C en mg/l	OXYDABILITÉ en mg O_2/litre			DBO₅ en mg/litre	Résidu minéral à 700 °C en mg/litre	Chlorures en mg ion Cl^-/l	Sulfates en mg ion sulf./l	Dureté totale en ° Français/l
							10 minutes 100 °C		4 heures Froid					
							milieux							
							acide	alcalin	acide					
17-3-1960	15 h 10	15°5	4,45		43,0				175	»	»	264	»	»
26-3-1960	15 h 10	20°	5,8		43,0		290	56	286	»	»	293	»	11,4
8-4-1960	15 h	21°	6,75		43,0	904	112	84	29,5	69,5	648	522	»	13,6
20-4-1960														
27-4-1960	12 h	21°	5,65		43,0	1168	192	36	198	»	776	296	81,5	15
6-5-1960	11 h 15	18°	6,75		43,0	1072	325	59	150	123	528	39	196	7,7
16-5-1960	16 h 07	18°	6,85		43,0	960	250	189	39	74	424	169	73,2	11
4-7-1960	10 h 55	21°5	5,75		43,0	1445	640	320	250	27,5	110	291	76,5	5,34
11-7-1960	15 h 45	23°	8,85		43,0	1865	345	72	385	172	1150	236	131	27,5
18-7-1960	9 h 30	24°	8,35		43,0	4800	7675	680	292	372	1500	316	316	18,8
22-7-1960	9 h 13	24°	6,85		46,2	5000	2640	146	85	178	2385	182	71,5	18,6
3-9-1960	9 h 45	26°	5,50		46,2	1245	228	134	51,3	205	350	263	86,5	12,2
16-9-1960	11 h	24°	6,60		43,2	1435	1017	128	225	271	65	88	175	9
1-2-1961	11 h 25	20°	9		43,6	1070	760	»	193	162	300	318	70,8	»
10-4-1961	16 h 30	20°	6,55		39,6	1285	120	»	234	141	285	322	83,2	15,2

Déversement réducteur

TABLEAU N° 7

Point 3	Heure	Température en °C	pH	Oxygène dissous en mg/l	Taux de la dilution des eaux résiduaires	Résidu sec à 110 °C en mg/l	OXYDABILITÉ en mg O_2/litre			DBO_5 en mg/l	Chlorures en mg ion Cl^-/l	Sulfates en mg ion sulf./l	Dureté totale en ° Français/l
							10 minutes 100 °C		4 heures Froid				
							milieux						
							acide	alcalin	acide				
17-3-1960	11 h	8°	7,4	11,14	120	—	—	—	—	—	11,3	—	10,1
26-3-1960	15 h 30	11°	—	9,87	—	—	38	7,80	53	4,65	10,6	—	8,35
8-4-1960	15 h 50	12°	7,8	10,78	—	128	20	6	6,20	3,84	8,8	—	8,36
20-4-1960	11 h 45	8°5	7,55	11,58	—	88	3	1	3	2,70	2,5	—	8,32
27-4-1960	13 h 30	10°	6,90	10,65	—	80	4,5	7	18	4,31	9,6	6,65	7,65
6-5-1960	17 h	11°	7,55	10,08	—	245	2,5	16	20,5	6,55	8,9	8,32	7,60
16-5-1960	13 h 30	12°	7,80	10,67	—	206	137	11	1	5,13	5,32	9,65	6,7
4-7-1960	13 h 35	13°5	7,25	10,02	—	210	150	13	14	0,52	13,5	66,5	7
11-7-1960	16 h 15	13°	7,95	9,80	—	325	18	12	21	0,44	12	66,5	8
18-7-1960	10 h	16°	8,35	7,07	94	305	56	60	57,5	7,07	19,2	45	8
22-7-1960	9 h 55	15°	7,50	9,63	112	540	36,5	20	15,4	9,63	16,6	70	13,4
3-9-1960	10 h 20	19°	7,20	8,26	32	580	41	20	12,3	22	32	80	10,6
16-9-1960	10 h 30	14°	7,40	9,00	118	750	37	12	21,5	9	10,7	104	8,40
1-2-1961	10 h 15	7°	8,20	11,15	111	260	11	—	15	8,9	10,2	6,25	—
10-4-1961	10 h 15	10°	7,65	10,14	131	190	36	—	54	25,5	22,5	4,16	7,8

TABLEAU N° 8

Point 4	Heure	Température en °C	pH	Oxygène dissous en mg/litre	Résidu sec à 110 °C en mg/litre	OXYDABILITÉ en mg O_2/litre			DBO_5 en mg/l	Chlorures en mg ion Cl^-/l	Sulfates en mg ion sulf./l	Dureté totale en ° Français/l
						10 minutes 100 °C		4 heures Froid				
						milieux						
						acide	alcalin	acide				
17-3-1960	11 h 15	8°	7,45	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26-3-1960	16 h 30	11°	—	10,52	—	42,5	2,50	53	3,18	3,55	—	8,10
8-4-1960	16 h 40	12°	8	10,56	60	7,00	6	2,4	2,60	5,30	—	8,10
20-4-1960	11 h	8°	7,7	11,50	88	1,40	1	1,30	2,50	2,66	—	8,10
27-4-1960	14 h 10	10°	7,60	10,71	128	6,50	5	5,64	3,55	4,08	5,82	7,55
6-5-1960	17 h 55	10°	7,65	10,67	—	11,7	19	9	5,38	5,50	10	7,15
16-5-1960	14 h 20	12°	7,85	10,64	154	1,30	4,4	2	2,21	2,84	9	6,60
4-7-1960	12 h 12	14°	7,50	10,30	110	12,6	2	7,6	0,30	8,16	31,6	7,08
11-7-1960	16 h 40	13°	7,85	10,00	170	4	4	8,5	0,37	5,30	56,1	8,10
18-7-1960	10 h 17	16°	8,85	8,00	345	64	20	38,2	8	10	58,2	8
22-7-1960	10 h 10	14°	7,65	9,65	215	11,5	6	11,1	4,60	6,4	63,2	13,4
3-9-1960	10 h 40	19°	7,75	8,72	170	17	7	5,9	16	12,4	83,2	10,1
16-9-1960	10 h 45	14°	7,75	9,50	125	17	13	6,40	3,37	7,10	66,5	8,10
1-2-1961	10 h 30	6°	8,85	12,16	—	7	—	36,5	5,51	10,15	2,08	—
10-4-1961	10 h 30	10°	7,10	10,65	50	14,5	—	37	6,41	7,5	4,16	7,6

TABLEAU N° 9

Point 5	Heure	Température en °C	pH	Oxygène dissous en mg/litre	Résidu sec à 110 °C en mg/litre	OXYDABILITÉ en mg O_2/litre			DBO_5 en mg/l	Chlorures en mg ion Cl^-/l	Sulfates en mg ion $sulf.^-$/l	Dureté totale en ° Français/l
						10 minutes 100 °C		4 heures Froid				
						milieux						
						acide	alcalin	acida				
4-7-1960	14 h 10	13°	7,35	10,09	110	5,2	6	6,5	0,15	8,16	13,3	7,75
11-7-1960	17 h	13°	8,05	9,60	120	12	6	9,3	0,25	6,03	62,4	8,10
18-7-1960	10 h 47	16°	8,50	8,76	235	542	32	26,5	8,76	7,10	66,5	8
22-7-1960	10 h 20	14°	7,80	9,65	140	111	6	8,9	4,8	8,16	63,2	13,8
3-9-1960	11 h 05	17°	7,75	8,09	230	12	6,5	1,4	10,5	10,6	58,2	10,6
16-9-1960	11 h 05	14°	7,85	14,00	280	3,4	12	5,8	7,57	4,26	58,2	8,30
1-2-1961	10 h 50	6°	8,85	11,84	267	2	—	32	4,32	10,15	4,16	—
10-4-1961	10 h 50	10°	7,50	10,67	—	4,5	—	7,4	2,67	4,0	2,10	7,9

base de diphénylcarbazone et de bleu de bromophénol. Nous l'avons adoptée pour la netteté des virages du jaune au violet facilement visibles même au sein de faible dilution d'eau résiduaire.

IX. *La recherche du chlore libre.*

Cette recherche n'a pas été effectuée de façon systématique. La recherche à l'orthotoluidine (5 ml d'eau à essayer + 5 gouttes de solution d'orthotoluidine à 0,1 %) ne peut être appliquée aux eaux résiduaires essayées, leur coloration brune empêchant toute lecture.

La technique Deniges-Chelle (34), à la fuchsine sulfoacétique, dans laquelle la coloration jaune qui se forme est soumise à une extraction chloroformique, nous a permis de tourner la difficulté. Elle peut se prêter à un dosage photocolorimétrique. Cette recherche a toujours été négative.

X. *La détermination des sulfates.*

Norme AFNOR T 90-009 (82).

Ce dosage a été conduit comme il est précisé à la norme. Un traitement chlorhydrique préalable de la prise d'essai détruit les carbonates susceptibles de provoquer ultérieurement la formation d'un précipité de CO_3Ba insoluble. La méthode pondérale d'analyse est conduite ensuite de façon habituelle par pesée du précipité de SO_4Ba. (Cf. tableaux n° 5 à 9).

XI. *La dureté totale au réactif complexant.*

Norme AFNOR T 90-009 (82).

Ce dosage a été conduit comme il est précisé à la norme. La dureté totale a été mesurée à l'aide du réactif complexant (Titriplex III Merck) en milieu tamponné à pH 10, en présence d'Eriochrome Noir T qui sert d'indicateur de fin de réaction par virage du rose saumon au vert. Les nuances de ce tirage sont obtenues après addition de 0,5 g ‰ de chromate de potassium au tampon.

(Cf. tableaux n° 5 à 9).

3. Résultats

Les résultats des analyses physico-chimiques sont rapportés aux tableaux :

N° 5 relatifs aux échantillons prélevés au Point 1.
N° 6 relatifs aux échantillons prélevés au Point 2.
N° 7 relatifs aux échantillons prélevés au Point 3.
N° 8 relatifs aux échantillons prélevés au Point 4.
N° 9 relatifs aux échantillons prélevés au Point 5.

4. Conclusions

Bien que le nombre des déterminations analytiques appliquées à l'étude des eaux vannes ou leurs dilutions naturelles ait été nécessairement réduit, les informations recueillies, bien que limitées à la détermination des constantes hydrobiologiques essentielles, telles que :

— la mesure du pH
— le taux de l'oxygène dissous
— la température

complétées par d'autres mesures nous apportant la composition schématique des eaux, sont déjà significatives (*) du déversement Kraft.

L'effluent.

Les eaux vannes de l'usine ont, à l'ordinaire, à la sortie des bassins de décantation une couleur brun jaunâtre et une odeur faible mais caractérisque du procédé Kraft. De faible thermalité, eles sont intensément réductrices et présentent une réaction généralement acide (valeur moyenne du pH 6,65); toutefois, cette dernière caractéristique n'est pas constante et évolue entre certaines valeurs limites.

Leur charge totale moyenne — tant organique que minérale — est déterminée d'après le résidu sec à 110°C: elle s'établit à 1,850 g par litre. Leur charge minérale est fixée d'après le résidu à 700°C à la valeur moyenne de 0,710 g. A cette température cette détermination n'a qu'une valeur d'indice.

La mesure de l'oxydabilité, mesurée à l'ébullition à 100° en milieu acide et qui apporte les valeurs les plus élevées, signe la pollution organique de type essentiellement végétal; les valeurs trouvées sont 200 à 1.000 fois supérieures à celles du cours d'eau récepteur.

(*) Ces données correspondent à des analyses effectuées en période de démarrage de l'usine. Un abaissement notable des caractéristiques chimiques de l'effluent a été obtenu depuis, du fait de sa meilleure épuration.

La valeur moyenne de la DBO_5 se fixe à 163 mg d'oxygène par litre.

Le taux moyen des chlorures est de 257 mg exprimé en Cl^- par litre et celui des sulfates de 124 mg d'ions sulfates au litre.

La dureté moyenne de l'eau résiduaire est environ le double de celle du cours d'eau récepteur.

La dilution naturelle de l'effluent.

La dilution appliquée aux eaux vannes dépend étroitement du régime variable du fleuve. Celui-ci après dilution de l'effluent prend une coloration brunâtre s'il est examiné sous grande épaisseur.

Les analyses révèlent que :

1° le taux d'oxygène dissous est peu affecté par le déversement oxyprive puisqu'il est toujours supérieur à 7 mg par litre.

La turbulence des eaux fait que l'effet compensateur de réoxygénation est immédiat et d'autant plus efficace que le débit de la Garonne est plus grand et le degré de suroxygénation plus élevé; l'intensité de ce phénomène physique variant en raison inverse de la température des eaux:

2° la réaction alcaline (valeur moyenne du pH 7,40) est peu modifiée par le déversement acide. Toutefois, les données analytiques montrent que les déversements alcalins modifient davantage le pH du fleuve.

Les indices d'oxydabilité, les taux de chlorures et des sulfates sont, en moyenne, 2 fois plus élevés au point 5 qu'au point 1.

B) Etude biologique

L'immense champ d'essai biologique qui s'offre à l'étude des eaux résiduaires ne pouvait être abordé dans sa plénitude.

Nous avons volontairement limité nos observations et nos essais de laboratoire au domaine de la biologie végétale. Cependant, il ne pouvait être question, dans le cas particulier qui nous occupe, d'ignorer la signification des réponses de la biologie animale (23, 27). Dans les cours d'eaux comme sur leurs rives, le monde végétal et le monde animal s'imbriquent et l'observation de l'un ne peut rester étrangère à l'observation de l'autre.

I. TRAVAUX ANTERIEURS

a) Tests biologiques empruntés a la faune

La revue critique réalisée par Doudoroff et Katz (37), spécialisée dans l'étude des déversements industriels et que mentionne Klein (65), montre la diversité des recherches entreprises.

L'échantillonnage des espèces présentes dans les cours d'eau pollués, réalisant l'analyse systématique des espèces survivantes (86, 13) ou même limité à certaines d'entre elles toutefois fort nombreuses (18, 20, 63, 67, 112) nécessite la mise en œuvre d'importants moyens d'investigation (64).

Certains auteurs (13) ont même attribué la valeur d'index biologique au nombre des espèces trouvées par unité de surface de fond de rivière.

Les uns font de la recherche et de la numération des Protozoaires (14, 40, 68, 76), — des ciliés (96) ou non ciliés (52), — le moyen de préciser la nature de la pollution causée par les déversements industriels.

Adams (1), Anderson (5, 6, 7, 8), Viecever (105), Renn et Gaufin (47, 90), Stroganov (97), emploient *Daphnia magna* comme agent biologique de mesure de la nocivité des effluents. C'est à leur égard que Degens (33) étudie la toxicité des détergents de synthèse, substances que Chambon et Giraud (24, 25, 49) ont révélées par ailleurs être, selon leur nature chimique, des activateurs ou des inhibiteurs de l'oxydation par voie biologique des substances polluantes.

La toxicité de nombreux sels métalliques et de certains anions a été révélée par Jones (61, 62) vis-à-vis des Planaires (*Polycelis nigra*, Var. Muller) et de la Crevette d'eau douce (*Gammarus pulex*).

D'autres, tel Lindsay (71), utilisent des larves d'huîtres et des Palourdes comme agents de détection et de mesure. La présence de certains Mollusques tels ceux du genre Unionidae est un critère de la pureté de l'eau selon Ingram (59).

Le test sur Poissons.

Ce test est le plus couramment employé (69). On attribue à Carpenter (21) les premiers travaux de toxicologie sur Poissons et relatifs à la nocivité du plomb dissous. Affleck (2) complète cette étude par celle de certains dérivés du zinc à l'égard de la Truite et de ses œufs. L'action des cyanures alcalins envisagés par Herbert et Merkins (54) a été reprise par Alexander, Southgate et Bassindale (4). Wuhrmann et Woker (113) précisent à l'égard du Poisson rouge l'influence des variations individuelles sur la mesure de la toxicité de l'ammoniaque.

Powers (89) est le promoteur, pour les études de toxicologie sur Poissons, de la représentation graphique. Il précise ainsi la notion de « seuil théorique de toxicité » à l'égard du Poisson rouge, alors qu'Henderson et Tarzwell (53) définissent la « concentration limite médiane » déterminant la mort de la moitié des Poissons mis en expérience et sous un délai déterminé. Wuhrmann et Woker (114) adoptent ce mode d'expression dans le compte rendu des cyanures alcalins qu'ils entreprennent à l'égard de la Perche japonaise.

Mais la plupart des recherches effectuées ont été conduites sur le Poisson, selon des modalités d'expérimentation très différentes, qui ne sont pas le plus souvent comparables (38).

De nombreux auteurs ont montré que le choix de l'espèce (28, 114), le taux d'oxygène dissous (38), la température, le pH (37, 72), la dureté de l'eau (2, 56), au sein de laquelle ces essais ont été réalisés, constituaient autant de variables qui entachaient d'approximation la mesure de toxicité. Aussi certains d'entre eux (16, 17, 69) ont-ils proposé pour pallier ces inconvénients, la normalisation des conditions expérimentales d'essai.

Etudes d'effluents Kraft.

Ces études mettent en œuvre des tests qui empruntent au domaine de l'hydrobiologie leur matière. Griffe et Coll. (50) précisent la pollution résultant du déversement d'une usine de pâte de la Basse-Seine à l'égard de la faune.

Cole (29) a appliqué cette étude à des dilutions arbitraires de la liqueur noire des digesteurs, vis-à-vis des Poissons (Perche, Black-bass), et il révèle que le pouvoir réducteur de ces liqueurs est la cause de leur toxicité.

Dimick et Haydu (35) définissent, à l'égard du Saumon royal, les concentrations critiques et léthales d'un effluent Kraft total.

Alderdice et Brett (3) essaient les eaux résiduaires d'un atelier de blanchiment à l'égard des jeunes saumons.

Hagman (51) évalue la concentration toxique en résines acides du procédé Kraft appliqué aux bois résineux au taux de 2 ppm.

Van Horn, Anderson et Katz (100) déterminent les concentrations léthales des différents composants d'un effluent Kraft défini, à l'égard des Poissons et des Daphnies, alors que Berthier, Fournier et Legrand (16) conduisent une étude similaire à l'égard du Vairon.

Extrom et Farner (43) ont préféré effectuer la mesure de toxicité, à l'égard du Poisson rouge, sur la dilution d'un effluent défini, réalisée par les eaux du fleuve. Les poissons survivent très longtemps dans les aquariums d'essai où des dilutions équivalentes sont réalisées.

Whitney et Spindler (110) immergent des Perches arc-en-ciel, contenues dans des nasses, dans le lit d'un cours d'eau pollué et observent que la mortalité des sujets diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne du point de déversement. Une expérience similaire a été entreprise par Fujiya (46).

L'effluent Kraft, objet, par ailleurs, de notre étude, en dehors d'un rejet accidentel en période de démarrage de l'usine, n'a jamais provoqué d'intoxication de Poissons dans le bief aval ; il s'avère (*) que son abondance n'est pas affectée. Des essais d'incubation d'œufs de Truite pratiqués sous contrôle de la Fédération de Pêche, dans une eau contenant 5 % d'eau résiduaire (dilution très inférieure à la dilution naturelle de l'effluent), ont abouti à un pourcentage d'éclosion de 98 %.

b) Tests biologiques empruntés a la flore

Certains biologistes ont utilisé, comme réactifs biologiques d'essai, les moisissures (80) du genre Penicillium (P. glaucum) ou du genre Aspergillus (A. niger) pour la recherche qualitative des oligo-éléments. Anon (9) détecte la présence de dérivés organiques du mercure dans des eaux polluées par inhibition de la culture de Mucor spinosus.

Les Algues et les plantes d'eau, par l'absorption des matières organiques dissoutes qu'elles réalisent, contribuent à l'autoépuration des rivières; quelques-unes d'entre elles sont génératrices de l'oxygène nécessaire à la vie hydrobiologique. Aussi certains auteurs (55) ont-ils testé par rapport à celles-ci des substances minérales, tels SH_2 à l'égard de Valonia selon Jacques (60), ou des substances organiques; parmi ces dernières les détergents de synthèse ont été essayés vis-à-vis de Cladophora, Eurhynctium, Ranunculus aquatilis, Potamogeton pectinatus ou densus.

Etudes d'effluents Kraft.

Les cultures (58, 66, 107) réalisées avec succès aux Etats-Unis sur des aires d'épandage Kraft et citées par Crawford (32) nous ont suggéré l'idée d'entreprendre l'étude des activités biologiques et celle de la toxicité (10,

(*) D'après l'observation faite par la Conservation des Eaux et Forêts.

30) de l'effluent Kraft à l'égard d'espèces végétales définies, tout particulièrement de Phanérogames d'intérêt alimentaire.

II. TRAVAUX PERSONNELS

Nous avons voulu connaître, dans une étude que nous avons désiré comparative et reproductible, l'action biologique des eaux résiduaires du procédé Kraft, sur certains végétaux supérieurs aux différents stades de leur cycle de végétation (germination, floraison, fructification).

Pour suivre l'influence de ces eaux résiduaires, nous avons considéré trois tests :

— test de germination,
— test de développement des plantules,
— test de cultures en pots.

Le choix des espèces mises en expérience nous a été dicté le plus souvent par le caractère local des cultures. Les eaux de la Garonne, à l'aval du déversement de l'Usine de Cellulose, servent en effet à l'arrosage d'une vaste zone maraîchère ainsi qu'à l'irrigation de cultures de plein champ et de prairies. Nous avons donc limité notre choix aux principales Graminées céréalières, à quelques espèces potagères courantes, et à des Légumineuses fourragères. Le nombre plus limité d'espèces mises en expérience dans le test de culture en pots, a été motivé par les exigences en locaux et matériel, ainsi que les difficultés inhérentes à cette dernière expérimentation.

a) Tests de germination

Dans cet essai notre but était de connaître les variations susceptibles d'apparaître dans le pouvoir germinatif des semences d'espèces définies au contact des eaux résiduaires ou de leur dilution; nous avons procédé de façon comparative à des témoins.

1. *Technique utilisée.*

Nous avons eu recours à celle éprouvée par Bergal (15) et plus récemment Oustrin-Lapuyade et nous-même (83,

Tableau n° 10

Espèces végétales essayées

(Répartition des essais)

	Germination	Dévelop. des plantules	Cultures
MONOCOTYLEDONES			
Graminées			
Blé (*Triticum sativum* L. var. Etoile de Choisy)	✲	✲	✲
Orge (*Hordeum hexastichum* L. var. Hâtif de Grignon)	✲	✲	✲
Avoine (*Avena sativa* L. var. Thibaut 4)	✲	✲	✲
Maïs (*Zea Mays* L. var. Golden Bantham)	✲	✲	✲
Liliacées			
Poireau (*Allium Porrum* L. Hâtif d'Hiver)	✲	✲	
Oignon (*Allium Cepa* L. Jaune de Moissac)	✲	✲	✲
DICOTYLEDONES			
Crucifères			
Radis (*Raphanus sativus* L. var. de Jaudry)	✲	✲	✲
Légumineuses			
Trèfle (*Trifolium incarnatum* L. var. Clover Crimson)	✲	✲	✲
Fève (*Vicia Faba* L. var. de Séville)			✲
Luzerne (*Medicago sativa* L. var. Luzerne de Provence)	✲	✲	
Ombellifères			
Carotte (*Daucus Carota* L. var. Touchon)	✲		
Solanacées			
Tomate (*Solanum Lycopersicum* L. var. Super Marmande)	✲	✲	✲
Composées			
Laitue (*Lactuca sativa* L. var. Gotte)	✲	✲	✲
Chicorée (*Cichorium Intybus* L.)	✲	✲	

84, 85). Des boîtes de Pétri en Pyrex, bien lavées aux alcalis et aux acides, de 100 mm de diamètre, sont garnies d'une nappe homogène de coton hydrophyle (1,50 g) recouverte par une rondelle de papier filtre de même diamètre. Les graines sont stérilisées par un agent chimique qui détruit les germes qui pourraient les souiller superficiellement, avant d'être mises à incuber, à l'obscurité, dans une enceinte à 22°.

Quatre séries de cent graines chacune sont mises à germer au contact d'un échantillon d'eau différent. Nous avons dû toutefois réduire le nombre des graines, par série, à 80 pour le maïs.

L'imbibition homogène du coton nécessite, pour chaque boîte, 20 ml d'eau utilisée telle qu'elle a été prélevée. L'expérience est donc conduite en milieu septique. Aucune prolifération cryptogamique n'a été remarquée sous le délai variable (48, 60, 72 heures), mais défini pour chaque espèce, au terme duquel le décompte des graines germées a été effectué.

Par convention, nous avons décompté comme germée, toute semence présentant un tégument éclaté et laissant apparaître la pointe de la radicule.

2. *Modalités expérimentales des tests de germination.*

Les tests ont été effectués simultanément sur quatre séries définies comme suit :

1. *Série témoin de pH.*

Dilution au 1/10^{e} de la solution aqueuse tamponnée à pH 6 du Codex :

phosphate monopotassique....	0,907 %	87,5 ml.
phosphate disodique	1,187 %	12,5 ml.

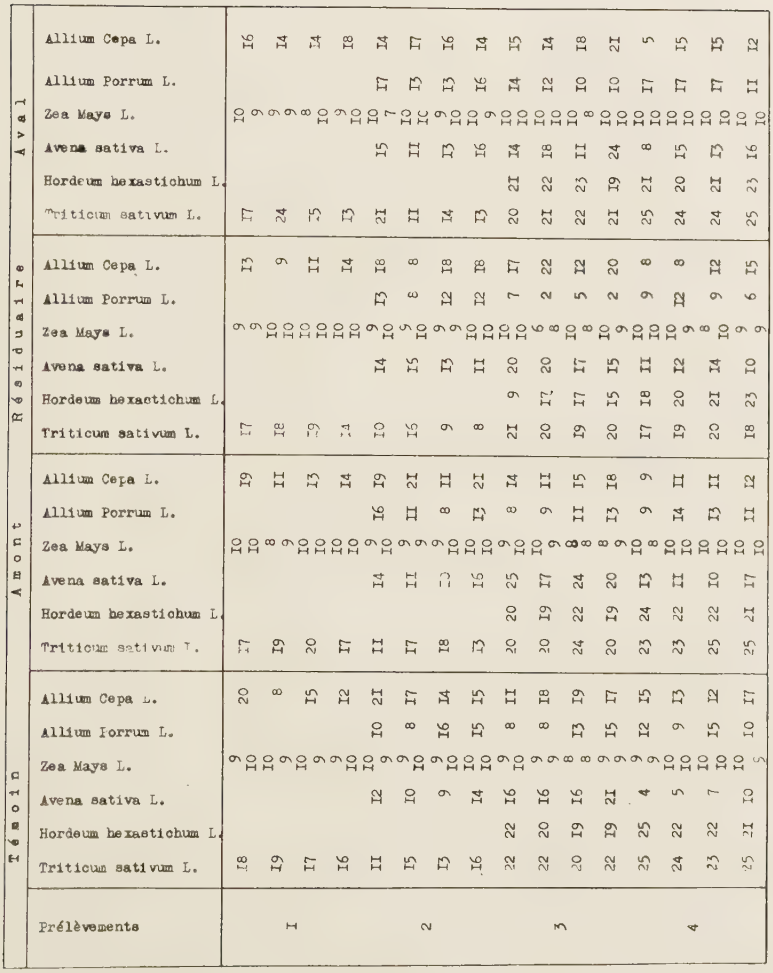
Ce témoin a un pH identique à celui qui caractérise l'effluent en période de fonctionnement normal de l'usine.

2. *Série Amont.*

Echantillons d'eau de la Garonne prélevés au point 1 (Cf. schéma n° 1).

Tableau n° 11

MONOCOTYLEDONES



Effectifs de graines germées par boîte.

Tableau n° 12

DICOTYLEDONES

| | | |

3. *Série résiduaire.*

Echantillons d'eau résiduaire brute prélevée au point 2, à la sortie commune des deux bassins de décantation. L'intérêt de cette série est purement expérimental, à aucun moment l'effluent brut n'étant au contact du tapis végétal environnant (prairies ou cultures).

4. *Série Aval.*

Echantillons de la dilution naturelle de l'eau résiduaire prélevée au point 5 (Cf. schéma n° 1); point Aval du canal de la Gentille.

3. *Résultats des tests de germination.*

L'ensemble des nombres ou chiffres exprimant l'effectif de graines germées est rapporté aux tableaux n° 11 et 12.

4. *Interprétation.*

La dispersion relative des résultats, inhérente à la mesure de toute grandeur biologique, dans des conditions expérimentales par ailleurs identiques, nous a fait entreprendre pour chacune des espèces essayées, une analyse statistique. La dispersion des résultats et l'organisation interne de notre expérience, nous ont déterminé à pratiquer le Calcul du t de Student (48, 77, 108).

Ce calcul statistique, appliqué à des variables mathématiques extraites d'une population homogène et qu'elles caractérisent, permet de connaître, avec des considérations de probabilité, le degré de signification qu'il faut leur attribuer.

Notre étude a porté sur les moyennes arithmétiques (84, 85), en général peu influencées par les valeurs extrêmes prises par certains échantillons.

Le t de Student est donné par la formule :

$$t_{ij} = \frac{\left| m_i - m_j \right|}{s\sqrt{\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}}}$$

m_i m_j = moyenne arithmétique des séries i et j.
n_i n_j = nombre d'échantillons des séries i et j.
s = écart type découlant de la meilleure estimation de la variance.

Nous calculerons la valeur du t correspondant au nombre de degrés de liberté (soit ν ce nombre de degrés). La valeur de ν est égale à la somme des échantillons diminuée du nombre de séries.

Nous avons prévu, dans notre expérimentation, 4 séries pour les tests de germination et de développement des plantules, et 3 séries pour le test de culture.

Le degré de liberté est donc dans l'un et l'autre cas :

$$\nu = \sum_{i=1}^{4} n_i - 4 \qquad \nu = \sum_{i=1}^{4} n_i - 3$$

Nous avons déterminé la variance de la distribution, qui est la moyenne des carrés des écarts à la moyenne arithmétique, donnée par la relation :

$$s^2 = \frac{\sum (x_{i_1} - m_1)^2 + \sum (x_{i_2} - m_2)^2 + \sum (x_{i_3} - m_3)^2 + \sum (x_{i_4} - m_4)^2}{\nu}$$

Nous comparerons chaque fois la valeur du t trouvé dans l'expérimentation avec celle lue dans la table du t de Student et relative au seuil 5 % ; ceci nous permettra de dire si les valeurs calculées sont ou ne sont pas, à ce seuil, significatives.

Par convention, nous affecterons l'indice

1 à la série témoin
2 à la série amont
3 à la série résiduaire
4 à la série aval.

MONOCOTYLEDONES

Graminées

BLE (*Triticum sativum* L. var. Etoile de Choisy).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 18{,}78$
$t = 2{,}00$
$m_1 = 19{,}25$; $m_2 = 19{,}50$; $m_3 = 16{,}56$; $m_4 = 19{,}37$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,163	1,75	0,08	1,92	0,085	1,83

On constate que les moyennes des nombres qui expriment pour les series 2, 3, 4, les variations du pouvoir germinatif, ne different pas significativement de la moyenne des taux de la série témoin.

De même, les écarts relevés entre les moyennes des séries :
amont et résiduaire,
amont et aval,
résiduaire et aval
ne sont pas significatifs.

Les résultats trouvés ne sont pas significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire, ou de sa dilution naturelle l'eau d'aval, à l'égard du pouvoir germinatif de cette espèce.

ORGE (*Hordeum hexastichum* L. var. Hâtif de Grignon).

nombre d'échantillons par série 8
nombre total d'échantillons 32
$\nu = 28$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 3{,}83$
$t = 2{,}04$
$m_1 = 21{,}25$; $m_2 = 21{,}12$; $m_3 = 18{,}75$; $m_4 = 21{,}25$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,133	2,55	0	2,41	0,133	2,55

La différence des moyennes des séries :
témoin - résiduaire
amont - résiduaire
est significative d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute à l'égard de l'espèce considérée. La différence des moyennes des taux de germination des séries :
témoin - amont
témoin - aval
amont -aval
ne sont pas significatives.

Les résultats trouvés sont significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute à l'égard du pouvoir germinatif de cette espèce.

AVOINE (*Avena sativa* L. var. Thibaut 4).

nombre d'échantillons par série 12
nombre total d'échantillons 48
$\nu = 44$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 20{,}13$
$t = 2{,}01$ (6)
$m_1 = 11{,}66$; $m_2 = 15{,}66$; $m_3 = 14{,}41$; $m_4 = 14{,}50$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
2,18	1,50	1,55	0,68	0,63	0,049

La différence des moyennes des taux de germination des séries témoin et amont diffèrent significativement. L'action inhibitrice manifestée dans ce cas par la solution témoin peut-elle être rapportée à la réaction acide du milieu ?

Les résultats trouvés ne sont pas significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire ou de sa dilution l'eau d'aval à l'égard du pouvoir germinatif de cette espèce.

MAïS (*Zea Mays* L. var. Golden Bantham).

nombre d'échantillons par série 32
nombre total d'échantillons 128
$\nu = 124$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 0{,}588$
$t = 1{,}98$
$m_1 = 9{,}40$; $m_2 = 9{,}46$; $m_3 = 9{,}37$; $m_4 = 9{,}59$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,31	0,15	0,99	0,47	0,68	1,14

Aucune valeur de t ne confère à la différence des moyennes, groupées deux à deux, une valeur significative.

Les résultats trouvés ne sont pas significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute et de sa dilution naturelle, l'eau d'aval, à l'égard du pouvoir germinatif de l'espèce.

Liliacées

POIREAU (*Allium Porrum* L. var. Hâtif d'hiver).

nombre d'échantillons par série 12
nombre total d'échantillons 48
$\nu = 44$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 10,48$
$t = 2,01$ (6)
$m_1 = 12,41$; $m_2 = 11,33$; $m_3 = 8,08$; $m_4 = 13,91$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,82	3,27	1,14	2,46	1,95	4,41

Certaines des valeurs de t trouvées montrent que les écarts entre les moyennes des séries :

témoin - résiduaire
amont - résiduaire
aval - résiduaire

dépassent le seuil de signification ou sont même très significatifs.

Les résultats trouvés sont significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute à l'égard du pouvoir germinatif. Par contre sa dilution naturelle a perdu toute agressivité ; l'écart des moyennes des séries résiduaire et aval est hautement significatif de l'efficacité de la dilution appliquée aux eaux-vannes. La valeur de t trouvée ne signe pas une exaltation du pouvoir germinatif dans la série aval car la comparaison amont-aval reste par ailleurs indéterminée.

OIGNON (*Allium Cepa* L. var. Jaune de Moissac).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 18,57$
$t = 2,00$
$m_1 = 15,25$; $m_2 = 14,37$; $m_3 = 13,93$; $m_4 = 14,93$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,58	0,86	0,21	0,29	0,37	0,65

Les différentes valeurs de t démontrent que les écarts des moyennes ne sont pas significatifs.

Les résultats trouvés ne sont pas significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute ou de sa dilution naturelle l'eau d'aval à l'égard du pouvoir germinatif de l'espèce considérée.

DICOTYLEDONES

Crucifères

RADIS (*Raphanus sativus* L. var. de Jaudry).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 10{,}21$
$t = 2{,}00$

$m_1 = 21{,}06$; $m_2 = 20{,}19$; $m_3 = 20{,}75$; $m_4 = 21{,}18$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,78	0,61	0,106	0,50	0,88	0,38

Les résultats trouvés ne sont pas significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute ou de sa dilution naturelle, l'eau d'aval, à l'égard du pouvoir germinatif de cette espèce.

Légumineuses

TREFLE (*Trifolium incarnatum* L. var. Clover Crimson).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 26{,}48$
$t = 2{,}00$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,54	2,22	0,005	1,68	0,55	2,23

Les écarts entre les moyennes des séries :

amont - témoin
amont - aval

ne sont pas significatifs. Par contre, les valeurs de t révèlent que les différences constatées entre les moyennes des taux de germination des séries :

témoin - résiduaire
aval - résiduaire

sont significatives. La valeur prise par t dans la comparaison témoin-résiduaire montre l'inhibition du pouvoir germinatif que réalise l'eau résiduaire brute. La valeur prise par t dans la comparaison :

résiduaire - aval

est significative de l'efficacité de la dilution appliquée à l'eau résiduaire. La dilution naturelle a en effet perdu son agressivité.

LUZERNE (*Medicago sativa* L. var. de Provence).

nombre d'échantillons par série 8
nombre total d'échantillons 32
ν 28
meilleure estimation de la variance $s^2 = 8,46$
$t = 2,04$
$m_1 = 19,87$; $m_2 = 18,75$; $m_3 = 16,25$; $m_4 = 18,25$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,77	2,48	1,11	1,71	0,34	1,37

La différence des moyennes des taux de germination entre les séries témoin et résiduaire est significative d'une inhibition du pouvoir germinatif par l'eau résiduaire brute.

Ombellifères

CAROTTE (*Daucus Carota* L. var. Touchon).

nombre d'échantillons par série 12
nombre total d'échantillons 48
$\nu = 44$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 21,95$
$t = 2,01$ (6)
$m_1 = 17,16$; $m_2 = 20,33$; $m_3 = 21,08$; $m_4 = 20,58$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
1,65	2,04	1,78	0,39	0,13	0,26

La valeur significative de t trouvée dans la comparaison

témoin - résiduaire

signe l'action inhibitrice de l'eau résiduaire brute à l'égard du pouvoir germinatif de cette espèce. L'activité biologique de sa dilution naturelle l'eau d'aval reste indéterminée.

Solanacées

TOMATE (*Solanum Lycopersicum* L. var. Super Marmande).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 4,80$
$t = 2,00$

$m_1 = 19,18$; $m_2 = 19,75$; $m_3 = 19,81$; $m_4 = 20,81$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0.73	0,81	2,10	0,077	1,367	1,29

La dilution naturelle de l'effluent brut qu'est l'eau d'aval manifeste une action favorable à l'égard de la germination de cette espèce.

Les résultats trouvés ne sont pas significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute à l'égard du pouvoir germinatif de cette espèce.

Composées

LAITUE (*Lactuca sativa* L. var. Gotte).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 6,06$
$t = 2,00$

$m_1 = 11,49$; $m_2 = 23,00$; $m_3 = 20,37$; $m_4 = 24,00$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0.58	2,43	1,73	3,02	1,15	4,17

Les écarts des moyennes des séries :
témoin - amont
témoin - aval
amont - aval
ne sont pas significatifs.

Les autres résultats trouvés sont significatifs d'une action inhibitrice exercée par l'eau résiduaire brute à l'égard du pouvoir germinatif de cette espèce. Au contraire, la dilution naturelle a perdu toute agressivité. L'écart des moyennes des séries résiduaire et aval est très significatif de l'efficacité de la dilution appliquée aux eaux-vannes. La valeur de t trouvée ne signe pas une exaltation du pouvoir germinatif dans la série aval car la comparaison amont-aval reste par ailleurs indéterminée.

CHICOREE (*Cichorium Intybus* L. var. de Provence).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$
meilleure estimation de la variance $s^2 = 5,55$
$t = 2,00$
$m_1 = 18,00$; $m_2 = 18,43$; $m_3 = 16,81$; $m_4 = 19,25$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,51	1,42	1,50	1,94	0,98	4,12

Les résultats trouvés ne sont pas significatifs d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire à l'égard du pouvoir germinatif.

Les valeurs de t ne sont pas significatives, à l'exception de celle trouvée dans la comparaison :

résiduaire - aval

qui signe l'efficacité de la dilution appliquée à l'eau résiduaire, la valeur résultant de la comparaison :

amont - résiduaire

étant au seuil de signification.

5. *Conclusions au test de germination.*

Nous avons rapporté au tableau n° 13 les valeurs du t de Student trouvées, pour chaque espèce, dans la comparaison des taux moyens de germination des différentes séries.

Valeurs de t significatives d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute

Deux Monocotylédones subissent, pour leur germination l'action inhibitrice de l'effluent brut, ce sont :

une Graminée *Hordeum hexastichum* L. var. Hâtif de Grignon,

une Liliacée *Allium Porrum* L. var. Hâtif d'hiver.

La valeur prise par t dans la comparaison :

témoin-résiduaire
amont-résiduaire

étant chaque fois significative (seuil de signification 5 %).

TABLEAU N° 13

Tests de Germination

VALEURS DU « t » DE STUDENT

		1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4
MONOCOTYLEDONES	*Triticum sat. L.*	0,16	1,75	0,08	1,92	0,08	1,83
	Hordeum hex. L.	0,13	**2,55**	0	**2,41**	0,13	**2,55**
	Avena sat. L.	**2,18**	1,50	1,55	0,68	0,63	0,049
	Zea Mays. L.	0,31	0,15	0,99	0,47	0,68	1,14
	Allium Porr. L.	0,82	**3,27**	1,14	**2,46**	1,95	**4,41**
	Allium Cepa. L.	0,58	0,86	0,21	0,29	0,37	0,65
DICOTYLEDONES	*Raphanus sat. L.*	0,78	0,61	0,10	0,50	0,88	0,38
	Trifolium incar. L.	0,54	**2,22**	0	1,68	0,55	**2,23**
	Medicago sat. L.	0,77	**2,48**	1,11	1,71	0,34	1,34
	Daucus Car. L.	1,65	**2,04**	1,78	0,39	0,13	0,26
	Solanum Lycop. L.	0,73	0,81	**2,10**	0,07	1,36	1,29
	Lactuca sat. L.	0,58	**2,43**	1,72	**3,02**	1,15	**4,17**
	Cichorium Int. L.	0,51	1,42	1,50	1,94	0,98	**4,12**

Quatre Dicotylédones subissent pour leur germination dans la comparaison témoin-résiduaire l'action inhibitrice de l'eau résiduaire brute, ce sont :

deux Légumineuses :

Medicago sativa L. var. de Provence,
Trifolium incarnatum L. var. Clover Crimson.

une Composée : *Lactuca sativa* L. var. Gotte.

la valeur prise par t dans la comparaison :
témoin-résiduaire
amont-résiduaire
étant chaque fois significative.

une Crucifère : *Daucus carota* L. var Touchon

la valeur de t trouvée dans la comparaison :
témoin-résiduaire
est très significative.

Autre valeur de t significative

Une Graminée : *Avena sativa* L. var Thibaut 4.

La valeur de t est significative d'une inhibition sur le témoin (seuil de signification 5 %).

*
* *

Pour toutes espèces subissant une inhibition de leur potentiel germinatif par l'eau résiduaire brute, le test révèle que les produits de dilution spontanée dans la Garonne sont inactifs.

Par ailleurs, le test statistique révèle qu'aucune valeur de t n'est significative dans la comparaison :

amont-aval

qui reste statistiquement indéterminée.

b) Tests de développement des plantules.

1. *Technique utilisée.*

Une fois le décompte des graines germées effectué, on ne retient au hasard que 10 d'entre elles par boîte de Pétri. Les semences de Maïs, dont le nombre a été initialement

fixé à 10 par boîte, furent par la suite conservées en totalité.

Sous le délai de 2 à 4 jours après la germination, selon l'espèce, on pratique la mensuration de la tige hypocotyle et celle du système radiculaire sur 4 ou 5 plantules de chaque lot.

Dans le cas des Graminées (blé, orge, avoine), dont le système radiculaire comprend trois radicelles, nous avons rapporté la dimension moyenne de celles-ci.

La mesure est effectuée à l'aide d'un curvimètre à cadran; cette pratique, qui permet d'éviter la manipulation des plantules très fragiles, a en outre l'avantage d'être précise.

2. *Modalités expérimentales du test de développement des plantules.*

Le test a été effectué simultanément sur 4 séries selon des modalités expérimentales identiques à celles du test de germination.

3. *Résultats.*

Les mesures des plantules sont rapportées aux tableaux n° 14 et n° 15).

4. *Interprétation.*

L'analyse statistique, par espèce, des résultats relatifs au test du développement des plantules, a été envisagée du double point de vue de la croissance des tigelles et des radicules.

MONOCOTYLEDONES

Graminées

BLE (*Triticum sativum L.* var. Etoile de Choisy).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$

TABLEAU N° 14

MONOCOTYLEDONES

	Prélèvement	TEMOIN						AMONT						RESIDUAIRE						AVAL					
		Triticum sativum L.	Hordeum hexastichum L.	Avena sativa L.	Zea Mays L.	Allium Porrum L.	Allium Cepa L.	Triticum sativum L.	Hordeum hexastichum L.	Avena sativa L.	Zea Mays L.	Allium Porrum L.	Allium Cepa L.	Triticum sativum L.	Hordeum hexastichum L.	Avena sativa L.	Zea Mays L.	Allium Porrum L.	Allium Cepa L.	Triticum sativum L.	Hordeum hexastichum L.	Avena sativa L.	Zea Mays L.	Allium Porrum L.	Allium Cepa L.
RADICULES	1	65			21		57	55			25		51	111			17		59	82			18		57
		80			17		64	84			41		37	111			22		61	71			18		48
		68			16		62	40			16		37	79			21		13	94			29		60
		73			36		47	74			23		37	63			28		30	61			50		61
	2	67			40	75	88	42			53	64	30	37			15	61	25	83			46	93	45
		80			27	90	61	60			36	73	55	55			11	55	54	89			47	52	54
		62			19	63	34	51			29	52	80	50			27	42	43	68			30	59	61
		58			58	72	62	66			38	74	36	52			19	32	54	80			39	65	48
	3	40	39	131	17	14	101	58	62	131	46	51	61	54	42	118	14	56	82	51	75	129	25	82	60
		71	40	100	16	84	58	61	64	118	20	65	71	47	52	98	13	55	63	47	55	118	24	78	86
		54	50	120	20	66	103	60	45	92	15	67	78	31	43	118	14	66	82	39	52	167	28	61	93
		58	55	111	16	74	85	46	55	87	14	51	92	66	56	96	12	60	75	63	72	102	15	72	100
	4	83	105	143	34	26	72	90	82	112	54	38	57	55	70	123	20	18	69	91	91	116	55	27	87
		88	82	131	31	29	57	101	68	151	59	27	35	62	91	139	21	21	57	105	65	151	18	20	65
		82	115	180	29	30	77	87	94	136	40	25	60	58	48	170	14	20	29	53	79	140	35	25	38
		103	92	89	19	28	55	85	56	169	37	43	43	66	102	163	30	20	30	116	71	125	40	22	55
						14	51					22	32					20	5					31	29
TIGELLES	1	90			60		23	67			61		40	156			69		29	88			52		36
		122			61		37	111			77		31	111			77		35	156			66		55
		88			63		41	89			65		40	113			57		40	126			78		45
		94			66		37	68			77		37	87			73		25	119			93		35
	2	90			82	68	29	63			86	46	31	63			75	23	22	57			160	45	33
		96			106	35	46	58			112	40	28	66			64	12	16	150			67	35	15
		68			65	39	38	81			83	40	49	61			79	14	24	121			102	32	35
		72			75	48	31	93			98	35	35	80			92	16	23	124			74	40	53
	3	42	53	100	65	41	32	47	54	116	78	47	41	55	75	40	45	22	22	51	71	129	94	31	41
		46	48	110	79	24	27	36	50	80	58	38	32	32	57	88	75	12	32	52	54	94	80	34	47
		36	59	98	50	47	42	50	68	108	75	67	60	23	43	123	41	24	41	47	76	64	69	34	50
		76	62	100	50	42	41	51	82	169	45	52	45	56	61	138	52	20	28	49	95	84	75	41	64
	4	83	116	105	79	51	45	135	103	114	116	48	31	76	81	168	93	23	41	110	83	90	70	43	39
		120	83	73	90	28	22	115	100	170	122	21	23	92	107	111	88	24	31	100	81	184	108	31	37
		93	114	138	108	18	33	102	125	146	67	33	41	101	61	77	90	27	19	76	84	107	131	22	36
		37	89	88	90	31	32	95	86	112	135	25	10	121	105	126	140	36	22	82	110	111	169	39	26
						33	22					20	34					21	20					30	21

Longueur totale de chaque plantule exprimée en mm.

TABLEAU N° 15

DICOTYLEDONES

	Prélèvement	TEMOIN							AMONT							RESIDUAIRE							AVAL						
		Raphanus sativus L.	Trifolium incarnatum L.	Medicago sativa L.	Daucus Carota L.	Solanum Lycopersicum L.	Lactuca sativa L.	Cichorium Intybus L.	Raphanus sativus L.	Trifolium incarnatum L.	Medicago sativa L.	Daucus Carota L.	Solanum Lycopersicum L.	Lactuca sativa L.	Cichorium Intybus L.	Raphanus sativus L.	Trifolium incarnatum L.	Medicago sativa L.	Daucus Carota L.	Solanum Lycopersicum L.	Lactuca sativa L.	Cichorium Intybus L.	Raphanus sativus L.	Trifolium incarnatum L.	Medicago sativa L.	Daucus Carota L.	Solanum Lycopersicum L.	Lactuca sativa L.	Cichorium Intybus L.
TIGELLES	1	23	43			56	59	13	18	40			41	45	13	8	32			74	53	24	36	41			51	46	34
		23	23			75	64	34	14	35			43	44	24	13	39			54	60	25	20	33			70	49	40
		26	45			59	67	21	26	48			41	42	16	14	45			69	56	25	14	41			64	40	34
		18	40			50	64	34	20	42			47	37	29	25	42			57	57	32	16	41			43	38	25
	2	15	30		44	59	73	22	18	42		32	35	31	19	16	26		53	35	56	33	23	37		48	41	43	36
		15	40		40	89	31	32	17	54		38	60	31	34	13	45		23	61	36	33	25	45		53	73	35	41
		14	31		60	80	54	31	20	47		53	64	28	28	9	26		41	86	26	26	29	43		40	83	42	35
		24	45		46	83	56	91	15	53		38	65	28	26	15	32		26	79	28	49	67	28		45	83	42	40
	3	15	43	55	37	86	26	44	18	43	37	40	54	36	35	18	24	29	34	78	25	45	10	48	48	55	86	36	26
		28	50	36	50	39	55	40	25	50	47	32	20	32	31	17	30	34	43	25	31	50	19	47	47	36	30	27	31
		19	30	42	16	22	34	35	16	33	35	51	16	31	33	10	26	26	38	24	32	40	19	55	39	46	20	40	40
		21	43	54	51	32	32	43	17	46	33	47	18	29	35	19	44	40	48	40	28	39	15	37	39	37	23	34	36
						53	30	47					23	24	30					35	29	39					28	40	35
	4	23	46	41	51	42	33	35	17	47	42	32	22	30	35	18	24	19	38	21	26	45	10	46	33	36	14	30	43
		13	27	34	41	55	41	55	13	16	41	25	29	30	34	25	7	21	40	35	33	36	23	18	33	34	32	35	35
		9	19	35	35	30	43	52	10	13	30	35	25	30	33	5	13	25	26	40	35	43	13	24	40	37	34	30	30
		13	14	21	40	44	48	56	31	15	50	35	27	33	35	5	8	20	27	32	37	37	20	21	39	34	34	29	39
			16			49	55	48		19			33	35	38		8			41	27	40		26			38	31	35
RADICULES	1	30	37			43	30	32	33	28			40	29	19	52	32			77	23	36	63	28			62	26	36
		102	42			74	32	22	43	30			48	29	26	64	32			65	25	39	82	29			79	28	30
		39	25			62	31	37	56	25			84	21	43	35	19			79	34	31	66	34			64	39	39
		56	26			57	35	33	90	36			45	37	33	41	38			73	27	32	86	36			48	43	32
	2	33	34		18	47	28	37	50	20		37	70	31	39	38	19		37	65	31	42	36	29		32	63	42	40
		30	30		22	63	23	31	32	31		28	60	21	43	49	41		33	50	16	53	45	41		21	66	17	35
		68	25		27	54	45	63	50	29		28	66	23	39	29	39		39	66	18	66	43	28		46	63	27	39
		67	22		20	55	25	43	52	29		22	56	34	50	48	27		22	36	17	53	46	43		36	80	33	45
	3	41	28	39	37	57	32	43	44	34	42	21	52	30	44	62	25	38	23	71	15	56	34	43	44	25	83	27	46
		69	50	35	33	50	32	59	38	23	46	29	27	30	27	38	35	24	34	48	16	46	38	36	31	24	38	29	60
		41	49	35	19	50	33	39	55	26	27	40	36	33	47	39	30	36	21	47	21	47	58	36	35	16	49	28	50
		32	29	32	32	41	35	30	50	29	37	24	43	28	50	42	38	34	31	44	26	42	42	37	41	28	41	30	46
						57	30	35					50	26	36					72	17	41					44	32	32
	4	75	41	38	31	57	33	52	35	33	37	21	43	27	39	23	26	42	35	38	21	37	54	33	33	18	31	26	47
		37	33	48	23	60	23	43	75	28	40	25	49	30	38	50	28	37	22	66	18	54	45	32	35	21	60	36	37
		51	29	18	28	45	26	47	19	34	21	27	56	24	51	41	22	28	20	46	19	55	36	38	25	30	31	29	41
		89	26	30	24	50	34	49	19	25	35	25	29	31	32	45	19	26	15	65	17	43	30	32	38	34	37	29	37
			25			52	31	37		25			59	30	38		27			69	19	38		19			41	20	43

Longueur totale de chaque plantule exprimée en mm.

Tigelles

meilleure estimation de la variance s^2 = 384,2
t 2,00

m_1 = 70,75 ; m_2 = 66,25 ; m_3 = 62,31 ; m_4 = 74,62

t(1-2)	t(1-3)	t(1-4)	t(2-3)	t(2-4)	t(3-4)
0,65	1,21	0,55	0,57	1,20	1,77

Radicules

meilleure estimation de la variance s^2 = 955,2
t 2,00

m_1 = 78,31 ; m_2 = 80,68 ; m_3 = 80,81 ; m_4 = 94,25

t(1-2)	t(1-3)	t(1-4)	t(2-3)	t(2-4)	t(3-4)
0,21	0,22	1,45	0,012	1,24	1,23

Les valeurs de t ne sont pas significatives d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute ou de sa dilution naturelle l'eau d'aval à l'égard de la croissance de la plantule de cette espèce.

ORGE (*Hordeum hexastichum* L. var. Hâtif de Grignon).

nombre d'échantillons par série 8
nombre total d'échantillons 32
ν = 28

Tigelles

meilleure estimation de la variance s^2 = 263,2
t = 2,04

m_1 = 72,25 ; m_2 = 65,75 ; m_3 = 63,0 ; m_4 = 70,0

t(1-2)	t(1-3)	t(1-4)	t(2-3)	t(2-4)	t(3-4)
0,80	1,14	0,27	0,33	0,52	0,86

Radicules

meilleure estimation de la variance s^2 = 543,9
t = 2,04

m_1 = 78,0 ; m_2 = 83,5 ; m_3 = 73,75 ; m_4 = 81,75

t(1-2)	t(1-3)	t(1-4)	t(2-3)	t(2-4)	t(3-4)
0,72	0,36	0,32	0,83	0,15	0,68

Les valeurs de t ne sont pas significatives d'une action de l'eau résiduaire brute ou de sa dilution naturelle l'eau d'aval, à l'égard de la croissance de la plantule de cette espèce.

AVOINE (*Avena sativa* L. var. Thibaut 4).

nombre d'échantillons par série 8
nombre total d'échantillons 32
$\nu = 28$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 692,5$
$t = 2,04$
$m_1 = 125,6$; $m_2 = 124,5$; $m_3 = 128,1$; $m_4 = 131,0$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,08	0,19	0,40	0,27	0,49	0,22

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 1063$
$t = 2,04$
$m_1 = 101,5$; $m_2 = 126,8$; $m_3 = 106,8$; $m_4 = 107,8$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
1,55	0,32	0,38	1,22	1,16	0,06

Les valeurs de t ne sont pas significatives d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute ou de sa dilution naturelle l'eau d'aval, à l'égard de la croissance de la plantule de cette espèce.

MAïS (*Zea Mays* L. var. Golden Bantham).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 128,1$
$t = 2,00$
$m_1 = 26,0$; $m_2 = 34,12$; $m_3 = 18,62$; $m_4 = 32,31$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
2,02	1,84	1,57	3,87	0,45	3,42

La valeur prise par t dans la comparaison
amont-résiduaire
est significative de l'action inhibitrice manifestée par l'eau résiduaire brute sur la tigelle de cette espèce.

La valeur prise par t dans la comparaison :
résiduaire-aval
est significative de la dilution bienfaisante appliquée à l'eau résiduaire qui perd l'agressivité qu'elle manifeste à l'état brut sur la tigelle de cette espèce.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 665,1$
$t = 2,00$
$m_1 = 74,31$; $m_2 = 84,6$; $m_3 = 75,62$; $m_4 = 93,0$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
1,12	0,14	2,06	0,98	0,92	1,90

Aucune valeur de t n'est significative.

Le test révèle que l'eau résiduaire brute a une action défavorable sur la croissance de la tigelle ; par contre aucune inhibition n'a été décelée à l'égard de la croissance de la radicule.

Liliacées

POIREAU (*Allium Porrum* L. var. Hâtif d'hiver).

nombre d'échantillons par série 13
nombre total d'échantillons 52
$\nu = 48$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 526,3$
$t = 2,01$
$m_1 = 51,15$; $m_2 = 50,15$; $m_3 = 40,46$; $m_4 = 52,84$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,11	1,18	0,18	1,07	0,30	1,23

Les valeurs de t ne sont pas significatives d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire brute ou de sa dilution naturelle l'eau d'aval à l'égard de la croissance de la tigelle de cette espèce.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 107,7$
$t = 2,01$
$m_1 = 38,84$; $m_2 = 39,38$; $m_3 = 21,07$; $m_4 = 35,15$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,13	4,36	0,90	4,49	1,03	3,45

Les valeurs de t trouvées sont significatives pour la comparaison :
témoin-résiduaire
amont-résiduaire
de l'inhibition de la croissance des radicules de cette espèce que réalise l'eau résiduaire brute.

La valeur prise par t dans la comparaison :
résiduaire-aval
est significative de l'efficacité de la dilution appliquée à l'eau résiduaire brute.

duaire. Cette dilution naturelle est dépourvue d'agressivité ; la différence constatée entre les moyennes :

amont-aval

n'étant pas, par ailleurs, significative.

OIGNON (*Allium Cepa* L. var. Jaune de Moissac).

nombre d'échantillons par série 17
nombre total d'échantillons 68
$\nu = 64$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 410{,}2$
$t = 2{,}00$

$m_1 = 66{,}7$; $m_2 = 52{,}47$; $m_3 = 48{,}88$; $m_4 = 61{,}58$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
2,04	2,56	0,73	0,51	1,31	1,82

La valeur de t dans la comparaison :

témoin-résiduaire

est significative de l'action inhibitrice réalisée par l'eau résiduaire brute sur la croissance de la tigelle.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 99{,}00$
$t = 2{,}00$

$m_1 = 34{,}0$; $m_2 = 35{,}76$; $m_3 = 27{,}64$; $m_4 = 39{,}29$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,51	1,86	1,55	2,37	1,034	3,41

La valeur de t trouvée dans la comparaison :

amont-résiduaire

est significative de l'action inhibitrice que manifeste l'eau résiduaire brute à l'égard de la croissance de la radicule de cette espèce

La valeur prise par t dans la comparaison :

résiduaire-aval

est significative de l'efficacité de la dilution subie par l'eau résiduaire. Cette dilution naturelle est dépourvue d'agressivité ; la différence constatée entre les moyennes :

amont-aval

n'étant pas par ailleurs significative.

DICOTYLEDONES

Crucifères

RADIS (*Raphanus sativus* L. var. de Jaudry).

nombre d'échantillons par série 16
nombre total d'échantillons 64
$\nu = 60$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 70,54$
$t = 2,00$
$m_1 = 18,68$; $m_2 = 18,43$; $m_3 = 14,37$; $m_4 = 22,43$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,08	1,45	1,26	1,36	1,34	2,71

La valeur significative de t trouvée dans la comparaison :
résiduaire-aval
montre l'exaltation de croissance constatée à l'égard de la tigelle sur la dernière de ces séries.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 306,2$
$t = 2,00$
$m_1 = 53,81$; $m_2 = 46,31$; $m_3 = 43,5$; $m_4 = 50,25$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
1.21	1,66	0,57	0,45	0,63	1,07

Aucune des valeurs prises par t n'est significative.

Légumineuses

TREFLE (*Trifolium incarnatum* L. var. Clover Crimson).

nombre d'échantillons par série 17
nombre total d'échantillons 68
$\nu = 64$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 139.8$
$t = 2,00$
$m_1 = 35,0$; $m_2 = 37,7$; $m_3 = 27,7$; $m_4 = 37,1$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,66	1,79	0,51	2,46	0,14	2,31

La valeur prise par t dans la comparaison :
amont-résiduaire
est significative de l'action inhibitrice de l'effluent brut à l'égard de la tigelle de cette espèce.

La valeur prise par t dans la comparaison :
résiduaire-aval
est significative de l'efficacité de la dilution appliquée à l'eau résiduaire ; la dilution naturelle est dépourvue d'agressivité.

La différence constatée entre les moyennes :
amont-aval
n'étant pas par ailleurs significative.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 45,2$

$m_1 = 32,41$; $m_2 = 22,52$; $m_3 = 29,23$; $m_4 = 33,76$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
4,28	1,37	0,58	2,90	4,87	1,96

La valeur de t trouvée dans la comparaison :
témoin-amont
est significative d'une inhibition de la croissance de la radicule sur l'amont.

La valeur de t trouvée dans la comparaison :
amont-résiduaire
signe l'inhibition de la croissance subie par la radicule au contact de l'eau résiduaire.

La valeur de t trouvée dans la comparaison :
amont-aval
est significative et signe l'efficacité de la dilution appliquée à l'eau résiduaire brute ; elle est dépourvue d'agressivité.

La valeur de t trouvée dans la comparaison :
amont-aval
trouve son explication dans la croissance déficiente de la radicule constatée dans la série amont.

LUZERNE (*Medicago sativa* L. var. de Provence).

nombre d'échantillons par série 8
nombre total d'échantillons 32
$\nu = 28$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 61,12$
$t = 2,04$

$m_1 = 39,75$; $m_2 = 36,87$; $m_3 = 26,75$; $m_4 = 39,75$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,73	3,32	0	2,59	0,73	3,32

Les écarts des moyennes des séries :
témoin-résiduaire
amont-résiduaire
sont significatifs et marquent l'inhibition de la croissance des tigelles que réalise l'effluent brut.

La valeur significative de t, trouvée dans la comparaison :
résiduaire-aval
rend compte de l'efficacité de la dilution appliquée à l'eau résiduaire brute.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 53,79$
$t = 2,04$
$m_1 = 34,37$; $m_2 = 35,62$; $m_3 = 33,12$; $m_4 = 35,25$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,34	0,34	0,24	0,68	0,10	0,58

Aucune des valeurs de t n'est significative.

Ombellifères

CAROTTE (*Daucus Carota* L. var. Touchon).

nombre d'échantillons par série 12
nombre total d'échantillons 48
$\nu = 44$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 83,77$
$t = 2,01$
$m_1 = 42,58$; $m_2 = 38,16$; $m_3 = 36,41$; $m_4 = 41,75$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
1,18	1,65	0,22	0,46	0,96	1,42

Aucune des valeurs de t n'est significative.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 43,73$
$t = 2,01$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,55	0,55	0,58	0	0,03	0,03

Aucune des valeurs de t n'est significative.
Cette espèce apparaît résistante à l'effluent brut ou à sa dilution naturelle.

Solanacées

TOMATE (*Solanum Lycopersicum* L. var. Super Marmande).

nombre d'échantillons par série 18
nombre total d'échantillons 72
$\nu = 68$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 411,0$
$t = 1,99$
$m_1 = 55,72$; $m_2 = 36,83$; $m_3 = 49,22$; $m_4 = 47,0$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
2,79	0,96	1,29	1,83	1,50	0,33

La valeur de t trouvée dans la comparaison :
témoin-amont
est significative de l'inhibition de la croissance subie par la tigelle sur la série amont.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 215,9$
$t = 1,99$
$m_1 = 54,10$, $m_2 = 50,72$; $m_3 = 57,83$; $m_4 = 53,33$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,69	0,76	0,15	1,45	0,53	0,91

Aucune des valeurs de t n'est significative. Cette espèce se révèle insensible au déversement Kraft.

Composées

LAITUE (*Lactuca sativa* L. var. Gotte).

nombre d'échantillons par série 18
nombre total d'échantillons 72
$\nu = 68$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 111,4$
$t = 1,99$
$m_1 = 48,05$, $m_2 = 33,11$; $m_3 = 37,5$; $m_4 = 37,05$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
4,24	2,99	3,12	1,24	1,12	0,12

Les valeurs significatives de t tirées des écarts des moyennes des séries :
témoin-amont
témoin-résiduaire
témoin-aval
trouvent leur explication dans l'exaltation de la croissance des tigelles sur la série témoin.

L'action biologique de l'eau résiduaire ou de l'eau d'aval reste statistiquement indéterminée.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 30,10$
$t = 1,99$

$m_1 = 31,0$; $m_2 = 28,55$; $m_3 = 26,66$; $m_4 = 30,05$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
1,34	2,37	0,51	1,03	0,82	1,85

L'écart des moyennes des séries :
témoin-résiduaire
est significatif d'une action inhibitrice de l'effluent brut à l'égard de la croissance de la radicule de la plantule de cette espèce.

CHICOREE (*Cichorium Intybus* L. var. de Provence).

nombre d'échantillons par série 18
nombre total d'échantillons 72
$\nu = 68$

Tigelles

meilleure estimation de la variance $s^2 = 109,6$
$t = 1,99$

$m_1 = 40,72$; $m_2 = 29,33$; $m_3 = 36,72$; $m_4 = 34,72$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
3,26	1,14	1,71	2,14	1,57	0,57

L'écart des moyennes des séries
témoin-amont
est significatif de la croissance déficiente subie par la tigelle sur l'amont. Ainsi s'explique la valeur significative trouvée dans la comparaison
amont-résiduaire.

Radicules

meilleure estimation de la variance $s^2 = 84,39$
$t = 1,99$

$m_1 = 40,66$; $m_2 = 38,55$; $m_3 = 45,05$; $m_4 = 40,72$

$t_{(1-2)}$	$t_{(1-3)}$	$t_{(1-4)}$	$t_{(2-3)}$	$t_{(2-4)}$	$t_{(3-4)}$
0,69	1,43	0,02	2,12	0,71	1,41

La valeur de t trouvée dans la comparaison des séries :
amont-résiduaire.
est significative d'une augmentation de croissance subie par la radicule au contact de l'eau résiduaire brute. Ainsi peut-on remarquer l'opposition des réponses biologiques, apparemment contradictoires, enregistrées sur la série résiduaire, des réactifs végétaux de même famille mais d'espèces différentes (cf. l'autre Composée essayée).

Tableaux n[os] 16 et 17

DEVELOPPEMENT DES PLANTULES

Valeurs du « t » de Student

Tigelles

		1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4
MONOCOTYLEDONES	Triticum sat. L.	0,65	1,21	0,55	0,57	1,20	1,77
	Hordeum hex. L.	0,80	1,14	0,27	0,33	0,52	0,86
	Avena sat. L.	0,08	0,19	0,40	0,27	0,49	0,22
	Zea Mays. L.	2,02	1,84	1,57	3,87	0,45	3,42
	Allium Porr. L.	0,11	1,18	0,18	1,07	0,30	1,23
	Allium Cepa L.	2,04	2,56	0,73	0,51	1,31	1,82
DICOTYLEDONES	Raphanus sat. L.	0,08	1,45	1,26	1,36	1,34	2,71
	Trifolium inc. L.	0,66	1,79	0,51	2,46	0,14	2,31
	Medicago sat. L.	0,73	3,32	0	2,59	0,73	3,32
	Daucus Carota L.	1,18	1,65	0,22	0,46	0,96	1,42
	Solanum Lycop. L.	2,79	0,96	1,29	1,83	1,50	0,33
	Lactuca sat. L.	4,24	2,99	3,12	1,24	1,12	0,12
	Cichorium Int. L.	3,26	1,14	1,71	2,14	1,57	0,57

Radicules

		1-2	1-3	1-4	2-3	2-4	3-4
MONOCOTYLEDONES	Triticum sat.L.	0,21	0,22	1,45	0,01	1,24	1,23
	Hordeum hex. L.	0,72	0,36	0,32	0,83	0,15	0,68
	Avena sat. L.	1,55	0,32	0,38	1,22	1,16	0,06
	Zea Mays. L.	1,12	0,14	2,06	0,98	0,92	1,90
	Allium Porr. L.	0,13	4,36	0,90	4,49	1,03	3,45
	Allium Cepa L.	0,51	1,86	1,55	2,37	1,03	3,41
DICOTYLEDONES	Raphanus sat. L.	1,21	1,66	0,57	0,45	0,63	1,07
	Trifolium inc. L.	4,28	1,37	0,58	2,90	4,87	1,96
	Medicago sat. L.	0,34	0,34	0,24	0,68	0,10	0,58
	Daucus Carota L.	0,55	0,55	0,58	0	0,03	0,03
	Solanum Lycop. L.	0,69	0,76	0,15	1,45	0,53	0,91
	Lactuca sat. L.	1,34	2,37	0,51	1,03	0,82	1,85
	Cichorium Int. L.	0,69	1,43	0,02	2,12	0,71	1,41

5. *Conclusions au test de développement des plantules.*

Nous avons rapporté aux tableaux n° 16 et 17 les valeurs du t de Student trouvées, dans la comparaison des moyennes des différentes séries.

Bien que la distinction entre les actions biologiques exercées sur la tigelle et celles constatées sur la radicule soit arbitraire et artificielle, l'effet résultant étant le plus souvent la destruction du végétal, nous avons ainsi tenté de connaître le stade de développement pour lequel l'action toxique se manifesterait.

Valeurs de t significatives d'une action inhibitrice de l'eau résiduaire

Trois *Monocotylédones* sont affectées, pour leur croissance, par l'eau résiduaire, Ce sont :

— une Graminée : *Zea Mays L.* var. Golden Bantham (atteinte de la tigelle),

— deux Liliacées : *Allium Cepa L.* var. Jaune de Moissac (double atteinte de la tigelle et de la radicule), *Allium Porrum L.* var. Hâtif d'hiver (nécrose de la radicule).

La valeur prise par t, dans la comparaison :
amont — résiduaire
étant chaque fois significative.

Trois *Dicotylédones* subissent l'action inhibitrice de l'eau résiduaire. Ce sont :

— deux Légumineuses :

Trifolium incarnatum L var. Clover Crimson (double atteinte de la tigelle et de la radicule),
Medicago sativa L. var. Luzerne de Provence (atteinte de la tigelle);

— une Composée :

Lactuca sativa L. var. Gotte (atteinte de la radicule).

La valeur prise par t, dans la comparaison :
témoin — résiduaire
amont — résiduaire
étant chaque fois significative..

Autres valeurs significatives prises par t

Pour la Dicotylédone : *Trifolium incarnatum L.* var. Clover Crimson, la valeur prise par t dans la comparaison :

témoin — amont

est significative de l'inhibition de croissance de la radicule sur la série amont.

L'exaltation de croissance de la tigelle de *Lactuca sativa L.* var. Gotte dans la série amont, explique les valeurs significatives de t trouvées. Il en est de même pour l'autre Composée étudiée.

Le test révèle que les eaux résultant d'une dilution spontanée dans la Garonne, sont sans effet sur la croissance des plantules, même celles sensibles à l'action de l'eau résiduaire non diluée.

c) Tests de cultures en pots

Les essais précédents appelaient logiquement des essais de cultures d'espèces définies. Il ne nous a pas été possible de réaliser une culture d'essai en plein champ, pour laquelle la pratique de l'épandage nous aurait permis l'observation de faits nouveaux, ou d'utiles comparaisons avec les résultats d'expériences similaires réalisées aux Etats-Unis (32). Nous avons conduit cette expérience en serres d'essai selon les techniques plus économiques employées dans les stations agronomiques françaises.

Le but de ce travail a été de tenter d'objectiver à l'aide du test de culture :

— la nocuité ou l'innocuité des dilutions naturelles de l'effluent Kraft (résultats apportés par la série aval),

— la compatibilité d'une certaines charge organique et minérale avec le développement des plantes (résultats apportés dans la série résiduaire).

1. *Techniques de l'expérimentation.*

Les cultures sont effectuées en plein air. En cas de nécessité, un toit mobile, en verre translucide, peut être mis en place pour protéger les cultures des précipitations naturelles.

Le matériel standardisé auquel nous avons eu recours est constitué de pots de zinc, paraffinés intérieurement, d'un volume utile de 14,7 l, ainsi que de récipients en polyéthylène d'une capacité de 5,30 l; chacun d'eux est solidaire d'un tube en U perforé dans sa partie horizontale qui permet des affusions d'eau à la base de la culture.

La terre nécessaire aux cultures a été prélevée (couche arable) dans un champ à l'amont de l'usine.

Les eaux à essayer ont été prélevées dans des récipients en polyéthylène de grande capacité (40 litres), transportées puis stockées à la serre dans un endroit frais.

Chaque pot métallique ou récipient de polyéthylène est rempli de terre « sèche » tamisée (module n° 32). Cette technique est utilisée à l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie de Toulouse. Le remplissage se fait par gravité, à l'aide d'une trémie, afin que le compactage du sol soit identique et homogène entre tous les pots. C'est là une des conditions essentielles de l'homogénéité des cultures.

Le taux d'humidité résiduelle de la terre « sèche » tamisée a été déterminée (perte de poids à 110°C). Ceci permet de connaître le poids de terre anhydre placé dans chaque récipient; ce poids est de 10 kg pour les pots métalliques et de 5 kg pour les récipients de polyéthylène. Nous avons ajouté dans chaque récipient une quantité d'eau telle que, compte tenu du taux d'humidité résiduelle de la terre, il y ait au total 2 kg d'eau dans les pots métalliques et 1 kg d'eau dans les récipients en plastique (20 % du poids de terre anhydre). Fixé à ce taux, il fut maintenu aussi constant que possible durant toute la durée de l'expérimentation par des apports d'eau à tester déterminé par mesure pondérale, et dont la fréquence fut commandée par l'intensité de l'évaporation, de l'absorption et de la transpiration des plantes.

Lors de chaque humidification, une rotation de 90° a été appliquée à chaque pot afin d'éliminer les variations dues aux différences d'éclairement.

Pour certaines espèces, au cours de la recherche de la limite minérale et organique, compatible avec le dévelop-

pement des plantes, les premiers apports d'eau résiduaire se sont révélés très toxiques.

Aussi, dès l'apparition des premiers symptômes d'intoxication sur la série correspondante, nous avons cessé les apports d'eau résiduaire et leur avons substitué des dilutions arbitrairement choisies au 1/2, 1/5, 1/10, 1/20, de façon à obtenir un dévelòppement subnormal des plantes.

Ceci permet une estimation de l'ordre de grandeur de la dilution minima à appliquer à l'effluent brut pour obtenir, dans le cadre de notre expérience, un liquide d'arrosage ne présentant plus qu'une agressivité limite. Toutefois, dans deux de nos essais, les effets toxiques des premiers apports d'eau résiduaire brute ont présenté une telle intensité, que ces cultures ont, par la suite, complètement périclité (*Trifolium incarnatum* L. et *Lactuca sativa* L.).

2. *Modalités expérimentales.*

L'essai de chaque espèce, dont le choix est rapporté par ailleurs au tableau n° 10, a été conduit sur un groupe total de 9 pots subdivisé en séries de 3 pots chacun correspondant aux trois types d'eau prélevés. On prévoit pour chacune des espèces un poids égal de semences ou un nombre égal de plantes par pot.

Nous avons ménagé 3 séries correspondant chacune à un échantillon d'eau.

a) *Série amont.*

Les apports d'eau sur cette série sont effectués avec les échantillons prélevés au Point 1 (Cf. schéma n° 1).

b) *Série résiduaire.*

Les apports d'eau sur cette série sont effectués avec les échantillons prélevés au Point 2. Une telle pratique, inspirée de celle de l'épandage, n'est pas une façon culturale habituelle pour certaines Graminées, par exemple : blé, orge, avoine; seule, la culture du maïs est réalisable dans des sols marécageux à taux d'humidité très élevé 30 %.

c) *Série aval.*

Les apports d'eau sur cette série sont effectués avec les échantillons prélevés au Point 5; c'est donc la dilution

naturelle de l'effluent. En effet, la totalité des eaux résiduaires se déversant dans le canal E. D. F., (voir Chapitre II - A) - Conditions particulières du déversement), il suffisait de connaître les volumes d'eau résiduaire rejetés (soit d_1) et le débit du canal (soit d_2) pour en déduire le taux de la dilution naturelle (tableau n° 18).

Tableau n° 18

	Amont		Résiduaire		Aval		
	Débit m^3/sec.	pH	Débit Mm^3/ jour	pH	Débit m^3/sec.	pH	Taux dilution E. résiduaire
1-2-61	54,5	7,80	38,6	6,65	54,5	7,85	122
20-2-61	54,0	7,70	37,8	6,45	54,0	7,70	123
1-3-61	53,6	7,80	43,6	6,90	53,6	7,85	115
17-3-61	52,4	7,35	40,0	6,50	52,4	7,30	113
5-4-61	53,2	7,70	40,2	6,55	53,2	7,65	114
10-4-61	54,3	7,95	39,6	6,55	54,3	7,50	118
28-4-61	77,0	7,35	37,8	6,45	60,0	7,30	137
26-5-61	87,5	7,30	39,2	6,75	60,0	7,25	132
31-5-61	86,0	7,40	38,6	6,50	60,0	7,45	134
28-6-61	83,0	7,30	37,8	6,55	60,0	7,30	137

3. *Analyse des résultats par espèce.*

Pour chaque espèce, nous avons précisé la charge imposée aux végétaux, la symptomatologie de l'intoxication (limitée à l'examen macroscopique) et le rendement en poids sec du matériel végétal récolté pour chaque espèce.

Nous avons pris, lors de l'analyse statistique des résultats des deux tests biologiques précédents, et au regard des effectifs variables dont nous disposions, les différentes valeurs de « t » qui découlaient de chacun d'eux, au seuil de signification 5 %. Dans le test de culture, les poids secs ne constituant que des résultats fragmentaires, il nous a été impossible de leur appliquer l'analyse statistique; aussi n'avons-nous considéré comme étant significatives que les valeurs dont le pourcentage de variation s'écartait de plus de 5 % de celles de la série amont.

Enfin, l'analyse du rendement en poids de grains a été effectuée pour trois des Graminées.

La période pendant laquelle les tests biologiques ont été effectués diffère de celle pendant laquelle les prélèvements destinés aux analyses physico-chimiques ont été pratiqués.

Les eaux utilisées dans les tests végétaux ont fait l'objet de mesures de contrôle sommaires, telles :

— la mesure des débits de l'eau résiduaire et du canal hydraulique afin de connaître le taux de la dilution naturelle (voir tableau n° 18) ;

— la mesure des pH ;

— la détermination des chlorures et des sufates afin de nous assurer que les caractéristiques de l'effluent différaient peu de celles mesurées antérieurement. Nous n'avons pu pratiquer une analyse complète en raison des exigences du test de culture.

La faible amplitude des variations observées pour ces différentes déterminations, sur les prélèvements successifs, à l'intérieur de chacun des groupes :

amont - résiduaire - aval

nous a incité, dans un but de simplification, à raisonner sur les valeurs moyennes ; nous avons pu ainsi calculer, pour chaque espèce, la charge totale, la quantité globale de chlorures et de sulfates fournies à nos cultures.

MONOCOTYLEDONES

Graminées

BLE (*Triticum sativum* L. var. Etoile de Choisy).

α) *Charge*

— *Amont* : volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 31,2 litres.

Charge totale : 4,19 g
Ions chlorures : 0,11 g
Ions sulfates : 0,68 g

BLE — *Triticum sativum* L.
(var. Etoile de Choisy)

De gauche à droite : série Amont
série Résiduaire
série Aval

TABLEAU N° 19

B L E

	AMONT			RESIDUAIRE			AVAL	
	Nb	Poids de grains		Nb	Poids de grains		Nb	Poids de grains
1	23	1,369	4	12	0,231	7	17	0,430
	45	2,252		15	0,400		25	2,147
	49	2,460		15	0,318		48	2,103
	41	1,844		15	0,487		48	2,159
	40	2,131		21	0,595		49	2,345
	47	2,390		25	1,006		45	2,291
	20	0,589		23	0,959		41	1,870
	18	0,429		33	1,193		34	1,529
	11	0,461		33	1,169		8	0,402
	7	0,199		18	0,651			
	36	1,930						
	349	**16,054**		**210**	**7,009**		**315**	**15,276**
2	38	1,757	5	18	0,248	8	43	2,100
	39	1,862		21	0,502		41	2,052
	43	1,313		18	0,279		41	1,862
	46	2,349		10	0,230		33	1,526
	18	0,922		14	0,409		23	0,940
	19	0,477		21	0,486		43	1,982
	23	0,976		25	0,223		50	2,503
	15	0,442		9	0,208		34	1,550
	44	2,197		16	0,280		23	0,977
	42	2,0		9	0,186		39	1,490
				6	0,111			
	327	**14,295**		**167**	**3,162**		**370**	**16,982**
3	50	2,131	6	22	0,794	9	24	0,934
	34	1,654		27	0,882		17	0,569
	15	0,631		39	1,316		17	0,585
	52	2,336		22	0,581		39	1,804
	17	0,499		39	1,378		41	1,929
	10	0,356		26	0,669		36	1,677
	47	2,285		14	0,589		40	1,777
	39	2,106		20	0,319		42	1,711
	43	2,269		18	0,425		39	1,616
	39	1,893						
	30	1,339						
	376	**17,499**		**241**	**5,953**		**295**	**12,602**
	1.043	**47.848**		**618**	**16,124**		**980**	**44,860**

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 30,4 litres. Les affusions d'eau d'humidification comprennent :

7 apports d'eau résiduaire brute, soit : 4,55 litres.

6 apports de dilution au demi, soit : 6,00 litres.

3 apports de dilution au dixième, soit : 3,30 litres.

7 apports de dilution au vingtième, soit : 16,60 litres.

Charge totale : 16,11 g.
Ions chlorures : 2,24 g.
Ions sulfates : 1,08 g.

— *Aval :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 33,6 litres.

Le taux de dilution étant de 124,5, la charge totale apportée sur cette série est de : 5,00 g.

Ions chlorures : 0,18 g.
Ions sulfates : 0,77 g.

β) *Symptomatologie*

— *Amont :* elle constitue une culture témoin; la croissance des plantes est normale.

— *Résiduaire :* aucune différence notable de développement comparativement au témoin n'est décelable pendant les trois premiers mois de culture. Passé ce délai, une tendance à la miniaturisation du végétal est observée. Les plantes sont alors chétives, chlorotiques. l'épiaison est retardée de 15 jours, les épis sont tordus, certaines fleurs sont stériles et on observe le même retard pour que la maturité soit atteinte.

La stérilité de certaines fleurs explique le déficit en grains.

— *Aval :* aucun symptôme d'intoxication n'a été décelé sur cette série.

γ) *Rendement en poids sec*

Les poids de matière végétale sèche récoltée sur chaque série (poids de grains inclus) est rapporté au tableau n° 22.

Aucune différence n'est décelable entre les rendements de l'amont et de l'aval.

Il est significatif que celui de la série résiduaire est diminué. L'abaissement du rendement en poids signe l'agressivité de l'eau résiduaire brute à l'égard de cette espèce.

δ) *Rendement en grains*

La récolte des épis mûrs est effectuée sur chaque pot. Il était intéressant de faire l'analyse des rendements en poids de grains. Ces poids sont rapportés au tableau n° 19.

L'analyse statistique est conduite de façon identique à celle du test de germination.

CALCUL DES VALEURS DU « t » DE STUDENT

Nombre d'échantillons par série :

amont	32
résiduaire	30
aval	28
Nombre total d'échantillons :	90

Meilleure estimation de la variance

$s^2 = 0{,}339$
$\nu = 87$
$t = 2{,}00$

Poids moyen de grains, par épi, exprimé en gramme :

m_2	m_3	m_4
1,473	0,537	1,602
$t_{2\text{-}3}$	$t_{3\text{-}4}$	$t_{2\text{-}4}$
6,32	6,96	0,86

Les valeurs très significatives de t trouvées montrent le très faible rendement en grains de la série résiduaire. Par contre, la différence des moyennes des séries amont-aval n'est pas significative. On peut remarquer que si le nombre d'épis en aval est diminué, le poids moyen de chacun est légèrement augmenté. Au total, la faible diminution du rendement global ne peut être imputée à la dilution naturelle de l'effluent. Son activité biologique est à cet égard statistiquement indéterminée.

ORGE (*Hordeum hexastichum* L. var. Hâtif de Grignon).

α) *Charge*

— *Amont* : volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 33,9 litres.

Charge totale : 4,55 g.
Ions chlorures : 0,11 g.
Ions sulfates : 0,74 g.

— *Résiduaire* : volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 31,4 litres. Les affusions d'eau d'humidification comprennent :

7 apports d'eau résiduaire brute, soit : 4,2 l.
6 apports de dilution au demi, soit : 6,6 l.
12 apports de dilution au dixième, soit : 20,6 l.

Charge totale : 17,68 g.
Ions chlorures : 2,45 g.
Ions sulfates : 1,18 g.

— *Aval* : volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 32,4 litres.

Le taux moyen de dilution étant de 124,5, la charge totale apportée sur cette série est de : 4,83 g.

Ions chlorures : 0,17 g.
Ions sulfates : 0,74 g.

TABLEAU N° 20

ORGE

	AMONT			RESIDUAIRE			AVAL	
	Nb	Poids de grains		Nb	Poids de grains		Nb	Poids de grains
1	26	1,544	4	21	1,260	7	12	1,703
	29	1,783		41	2,122		36	1,818
	38	2,438		15	0,877		31	1,921
	42	2,260		39	1,839		27	1,820
	35	2,184		25	1,501		39	2,605
	47	2,542		32	1,936		22	1,317
	29	1,729		31	1,738		27	1,449
				27	1,642		21	1,193
				8	0,449		35	2,045
				8	0,353		37	2,520
				11	0,381		38	2,387
				14	0,579			
	246	**20,000**		**272**	**14,677**		**325**	**20,778**
2	20	1,137	5	14	0,727	8	42	2,130
	36	2,047		13	0,712		28	1,457
	37	1,906		25	1,312		34	1,661
	29	1,694		28	1,469		43	2,043
	36	2,445		25	1,489		40	2,222
	41	1,941		14	0,608		31	1,563
	41	2,757		34	1,995		13	1,524
	23	1,303		22	1,196		32	2,005
	36	2,205		23	0,956		46	2,897
				30	1,794			
	299	**17,435**		**228**	**12.458**		**322**	**17,502**
3	33	1,793	6	29	1,488	9	42	2,627
	40	2,497		33	1,649		48	2,588
	41	1,974		12	0,608		28	1,780
	29	1,574		25	1,344		35	2,334
	30	1,497		19	0,934		31	1,862
	32	1,505		21	1,138		33	2,223
	36	1,855		38	1,895		38	2,382
	29	1,417		23	1,227			
				18	0,601			
				20	1,036			
	270	**14,112**		**248**	**11 920**		**255**	**15,796**
	815	**51,547**		**748**	**39,055**		**902**	**54,076**

β) *Symptomatologie*

— *Amont :* elle constitue une culture témoin. La croissance des plantes est normale.

— *Résiduaire :* l'effet toxique sur cette série se révèle seulement à l'égard de la taille des plantes qui est inférieure à la normale.

— *Aval :* aucun symptôme d'intoxication n'a été décelé sur cette série.

γ) *Rendement en poids sec*

Le poids de matière végétale sèche récoltée sur chaque série (poids des grains inclus) est rapporté au tableau n° 22.

Aucune différence n'est décelable entre les rendements de l'amont et de l'aval.

Il est significatif que celui de la série résiduaire est diminué.

δ) *Rendement en grains*

La récolte des épis mûrs est effectuée sur chaque pot. Il était intéressant de faire l'analyse du rendement en poids de grains. Ces poids sont rapportés au tableau n° 20.

L'analyse statistique est conduite de façon identique à celle des tests de germination.

CALCUL DES VALEURS DE « t » DE STUDENT

Nombre d'échantillons par série :

amont	24
résiduaire	32
aval	27

Nombre total d'échantillons : 83

Meilleure estimation de la variance

$s^2 = 0{,}227$
$\nu = 80$
$t = 2$

Poids moyen des grains, par épi, exprimé en grammes :

m_2	m_3	m_4
1,917	1,301	2,002
$t_{2\cdot3}$	$t_{3\cdot4}$	$t_{2\cdot4}$
4,86	5,71	0,64

Les valeurs significatives de t trouvées montrent le très mauvais rendement en grains dans la série résiduaire.

On remarquera que le nombre d'épis est légèrement augmenté mais que le poids moyen de chacun est diminué. Par contre, la différence des séries amont-aval n'est pas significative. On ne peut imputer à la dilution naturelle cette diminution de rendement. Son activité biologique est statistiquement indéterminée.

AVOINE (*Avena sativa* L. var. Thibaut 4).

α) *Charge*

— *Amont :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 40 litres.

Charge totale : 5,37 g.
Ions chlorures : 0,14 g.
Ions sulfates : 0,87 g.

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 38,5 litres. Les affusions d'eau d'humidification comprennent :

7 apports d'eau résiduaire brute, soit : 5,25 l.
6 apports de dilution au demi, soit : 6,80 l.
12 apports de dilution au dixième, soit . 26,5 l.

Charge totale : 20,90 g.
Ions chlorures : 2,90 g.
Ions sulfates : 1,40 g.

— *Aval :* le volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série est de 45,00 litres.

Le taux de dilution moyen étant de 124,5, la charge totale apportée sur cette série est de : 6,71 g.

Ions chlorures : 0,24 g.
Ions sulfates : 1,03 g.

β) *Symptomatologie*

— *Amont :* elle constitue une culture témoin. La croissance des plantes est normale.

— *Résiduaire :* les symptômes d'intoxication par l'effluent Kraft ne sont apparus qu'au stade de l'épiaison. Les panicules formées sont de taille plus réduite que la normale.

— *Aval :* aucun symptôme d'intoxication n'a été décelé sur cette série.

γ) *Rendement en poids sec*

Le poids de matière végétale sèche récoltée sur chaque série (poids de grains inclus) est rapporté au tableau n° 22

Il est significatif que le rendement de la série aval est augmenté il est significatif que celui de la série résiduaire est diminué.

δ) *Rendement en grains*

La recolte des panicules est effectuée des maturité, sur chaque pot. Nous avons entrepris l'analyse du rendement en poids de grains. Ceux-ci sont rapportés au tableau n° 21.

L'analyse statistique est conduite de façon identique à celle du test de germination.

CALCUL DES VALEURS DU « t » DE STUDENT

Nombre d'échantillons par série :

amont	24
résiduaire	24
aval	26
Nombre total d'échantillons :	74

Tableau n° 21

AVOINE

	AMONT			RESIDUAIRE			AVAL	
	Nb	Poids de grains		Nb	Poids de grains		Nb	Poids de grains
1	18	0,269	4	52	1,337	7	78	2,136
	55	1,539		40	1,179		70	2,031
	71	1,964		37	1,158		94	2,494
	47	1,324		42	1,211		63	1,891
	70	1,681		21	0,635		102	2,833
	39	1,220		44	1,380		78	2,258
	71	1,760		61	1,952		78	2,022
	65	1,648					86	2,431
	124	3.762					68	1,907
	560	**15,167**		**297**	**8 852**		**717**	**20,003**
2	36	1,108	5	34	0,949	8	76	2,575
	78	2,304		31	0,976		84	2,033
	76	2,107		19	0,627		9	0,131
	68	1,798		48	1,363		73	2,195
	78	2,162		34	1,504		74	1,789
	19	0,223		42	1,211		101	3,176
	21	0,622		68	1,848			
	84	2,088		45	1,354			
	460	**12,412**		**321**	**9,332**		**417**	**11 899**
3	17	0,447	6	13	0,249	9	15	0,340
	48	1,327		28	0,636		50	1,314
	52	1,379		57	1,507		64	1,619
	36	1,059		40	1,288		77	2,414
	19	0,502		25	0,704		71	1,805
	80	2,214		37	1,163		85	2,212
	34	0,954		77	2,037		67	1,804
				52	1,465		69	1,937
				26	0,812		65	1,748
							67	2,049
							95	2,989
	286	**7,882**		**355**	**9,861**		**725**	**20,231**
	1.306	**35,461**		**973**	**28,045**		**1.859**	**52,133**

AVOINE — *Avena sativa* L.
(var. Thibaut 4)
De haut en bas : séries Amont - Résiduaire - Aval.

Meilleure estimation de la variance :

$s^2 = 0,426$
$\nu = 71$
$t = 2$

Poids moyen des grains, par panicule, exprimé en gramme :

m_2	m_3	m_4
1,477	1,168	2,005
$t_{2\cdot3}$	$t_{3\cdot4}$	$t_{2\cdot4}$
1,64	4,60	2,90

Les valeurs de t trouvées montrent que l'action biologique de l'eau résiduaire, dans la comparaison des séries amont-résiduaire, est indéterminée. L'eau d'aval exerce une action favorable au développement de cette espèce.

MAïS (*Zea Mays* L. var. Golden Bantham).

α) *Charge*

— *Amont :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 64,2 litres.

Charge totale : 8,62 g.
Ions chlorures : 0,22 g.
Ions sulfates : 1,40 g.

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 60 litres. Les affusions comprennent :

3 apports d'eau résiduaire brute, soit : 3,5 l.
9 apports de dilution au tiers, soit : 24,2 l.
14 apports de dilution au cinquième, soit : 32.3 l.

Charge totale : 33,33 g.
Ions chlorures : 4,63 g.
Ions sulfates : 2,24 g.

— *Aval :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 55.9 litres.

Le taux moyen de la dilution étant de 124,5. la charge totale apportée sur cette série est de : 8,33 g.

Ions chlorures : 0,30 g.
Ions sulfates : 1,28 g.

β) *Symptomatologie*

Pour les trois séries amont-résiduaire-aval, l'aspect des plantes en culture est normal. Aucun signe susceptible de révéler l'agressivité de l'eau résiduaire n'a été décelé.

Les exigences culturales de cette espèce n'ont pas permis de l'amener au stade de complet développement. Toutefois, les besoins nutritifs, l'humidité abondante, l'intense ensoleillement requis par cette plante ont été satisfaits et ont permis d'atteindre le stade de formaion des épis sans que des signes de carence ou d'étiolement soient constatés.

L'humidification des cultures résulte d'apports d'eau résiduaire brute ou de ses dilutions relativement concentrées dans des conditions expérimentales définies: cet essai s'est révélé démonstratif de l'innocuité du déversement Kraft brut.

γ) *Rendement en poids sec*

Le poids de matière végétale sèche récoltée sur chaque série est rapportée au tableau n° 22.

Aucune différence notable n'est décelable entre le rendement de l'amont, série témoin, et celui de la série résiduaire, malgré la sévérité du traitement appliqué aux plantes de cette dernière (charge totale : 33,35 grammes).

Par suite, le léger fléchissement du rendement sur la série aval (8 % environ) sous l'influence d'une charge totale beaucoup plus faible (8,33 grammes) est assez inattendu.

Il ne peut être rapporté, à notre avis, qu'à l'influence des variations individuelles, qui, dans l'essai présent, n'a pu être tempérée par la mise en culture d'essai d'un plus grand nombre d'échantillons (en effet, chaque série comprend seulement 9 plantes).

OIGNON (*Allium Cepa* L. var. Jaune de Moissac).

α) *Charge*

— *Amont :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 32,1 litres.

Charge totale : 4,31 g.
Ions chlorures : 0,11 g.
Ions sulfates : 0,70 g.

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 31 litres. Les affusions comprennent :

2 apports d'eau résiduaire brute, soit : 3,55 l.
6 apports de dilution au demi, soit : 10,55 l.
15 apports de dilution au dixième, soit : 16,90 l.

Charge totale : 19,45 g.
Ions chlorures : 2,70 g.
Ions sulfates : 1,30 g.

— *Aval :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 32 litres.

Le taux moyen de dilution étant de 124,5, la charge totale est de 4,78 g.

Ions chlorures : 0,17 g.
Ions sulfates : 0,73 g.

β) *Symptomatologie*

— *Amont :* l'aspect de cette série est normal.

— *Résiduaire :* l'action nocive de l'eau résiduaire est révélée par l'aspect chétif de cette série et l'aspect chlorotique du végétal.

— *Aval :* l'aspect général de cette série est normal et identifiable à l'amont.

γ) *Rendement en résidu sec*

Le poids de matière végétale sèche récoltée est rapportée au tableau n° 22.

Aucune différence notable décelable entre les rendements de l'amont et de l'aval. Il est significatif que celui de la série résiduaire est diminué.

DICOTYLEDONES

Légumineuses

FEVE (*Vicia Faba* L. var. de Séville).

α) *Charge*

— *Amont :* volume d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 25,7 litres.

Charge totale : 3,45 g.
Ions chlorures : 0,09 g.
Ions sulfates : 0,56 g.

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 25,2 litres. Les affusions comprennent :

16 apports d'eau résiduaire brute, soit : 18,0 l.
6 apports de dilution au tiers, soit : 7,14 l.

Charge totale : 37,70 g.
Ions chlorures : 5,24 g.
Ions sulfates : 2,53 g.

— *Aval :* volume d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 21,9 litres.

Le taux moyen de dilution étant de 124,5, la charge totale est : 3,26 g.

Ions chlorures : 0,12 g.
Ions sulfates : 0,50 g.

β) *Symptomatologie*

Le degré de développement, la floraison, la fructification des plantes sont homogènes entre les trois séries ; l'absence de symptômes d'intoxication, modification morphologique du végétal par exemple, révèle la rusticité de cette espèce.

γ) *Rendement en poids sec*

Le poids de matière végétale sèche récoltée est rapporté au tableau n° 22.

Aucune différence n'est décelable entre les rendements de l'amont et de l'aval.

L'abaissement du rendement sur la série résiduaire est de 10 %. Obtenu avec des affusions d'eau brute, celui-ci révèle la résistance de cette espèce.

TREFLE (*Trifolium incarnatum* L. var. Clover Crimson).

α) *Charge*

— *Amont :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 25,7 litres.

Charge totale : 3,45 g.
Ions chlorures : 0,09 g.
Ions sulfates : 0,58 g.

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 24,4 litres. Les affusions comprennent :

7 apports d'eau résiduaire brute, soit : 4,82 l.
6 apports de dilution au demi, soit : 7,34 l.
10 apports de dilution au dixième, soit : 12,3 l.

Charge totale : 17,9 g.
Ions chlorures : 2,49 g.
Ions sulfates : 1,20 g.

— *Aval :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 25,9 litres.

Le taux moyen de dilution étant de 124,5, la charge totale est de : 7,31 g.

Ions chlorures : 0,14 g.
Ions sulfates : 0,61 g.

β) *Symptomatologie*

L'aspect de la culture amont est normal Dès le spremiers apports d'eau résiduaire brute, surtout lorsque ceux-ci furent effectués par aspersion, les jeunes plants se révélèrent très sensibles. Nous n'avons pu éviter, malgré les dilutions employées ultérieurement, que les plantes de cette série ne s'étiolent totalement.

L'aspect de la série aval est normal.

γ) *Rendement en poids sec*

Le poids de matière végétale sèche récoltée est rapportée au tableau n° 22.

La valeur prise par la différence des poids secs récoltés sur les séries amont-aval est au seuil de signification.

Solanacées

TOMATE (*Solanum Lycopersicum* L. var. Super Marmande).

α) *Charge*

— *Amont :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 224 litres.

Charge totale : 30,08 g.
Ions chlorures : 0,77 g.
Ions sulfates : 4,90 g.

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 224 litres. Les affusions comprennent :

18 apports d'eau résiduaire brute, soit : 118,5 l.
28 apports de dilution au cinquième, soit : 105,5 l.

Charge totale : 258,20 g.
Ions chlorures : 35,87 g.
Ions sulfates : 17,31 g.

— *Aval :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 224 litres.

Le taux moyen de dilution étant de 124,5, la charge totale est de : 33,40 g.

Ions chlorures : 1,23 g.
Ions sulfates : 5,12 g.

β) *Symptomatologie*

La croissance des plantes, tant sur la série amont qu'aval, est homogène.

La série résiduaire est caractérisée par un feuillage plus clair, mais la taille du végétal, comparativement à la normale, n'est pas affectée.

La production des fruits est homogène entre les trois séries. Les plantes cultivées dans la série résiduaire semblent toutefois être plus vivaces. Ce résultat corrobore les observations faites, en culture, sur terrain d'épandage par Crawford (32).

γ) *Rendement en résidu sec*

Le poids de matière végétale sèche recoltée est rapporté au tableau n° 22.

Aucune différence significative n'est décelable entre les rendements de l'amont et de l'aval. Il est significatif que le rendement en poids sec est augmenté de 10 % sur la série résiduaire, ce qui confirme l'observation précédente relative à cette série.

La résistance de la Tomate est remarquable; les résultats corroborent ceux obtenus à la fois pour le test de germination et celui des plantules.

Composées

LAITUE (*Lactuca sativa* L. var. Gotte).

α) *Charge*

— *Amont :* volume d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 24,4 litres.

Charge totale : 3,27 g.
Ions chlorures : 0,08 g.
Ions sulfates : 0,53 g.

— *Résiduaire :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 5,7 litres. Il comprend :

7 apports d'eau résiduaire brute, soit : 5,7 l.

Charge totale : 10,54 g.
Ions chlorures : 1,46 g.
Ions sulfates : 0,70 g.

— *Aval :* volume total d'eau apportée pour l'ensemble de la série : 26 litres.

Le taux moyen de dilution étant de 124,5, les valeurs calculées sont les suivantes :

Charge totale : 3,87 g.
Ions chlorures : 0,14 g.
Ions sulfates : 0,59 g.

Tableau n° 22

RENDEMENT EN POIDS SEC

	Amont			Résiduaire			Aval		
MONOCOTYLEDONES									
Triticum sativum L.	69,8	53,5	75,0	33,3	46,7	78,0	67,4	76,1	67,1
	198,3			158,0			211,5		
Hordeum hexastichum L.	78,1	55,9	45,9	40,3	39,3	52,9	65,5	47,4	65,3
	179,9			131,5			173,0		
Avena sativa L.	57,4	52,4	35,6	36,2	67,5	30,4	57,4	43,6	35,4
	145,4			134,1			136,4		
Zea Mays L.	550	350	336	460	409	350	340	440	360
	1236			1219			1140		
Allium Cepa L.	12,25			3,95			11,6		
DICOTYLEDONES									
Vicia Faba L.	17,9	15,4	18,1	20,0	12,0	14,0	21,5	18,9	13,1
	51,4			46,0			53,5		
Trifolium incarnatum L.	23,9	30,5	31,5				23,6	21,6	35,4
	85,9			Aucune récolte			80,5		
Solanum Lycopersicum L.	202	244	220	280	211	236	226	259	193
	666			727			638		
Lactuca sativa L.	19,0			Aucune récolte			18,0		

Les nombres expriment, en gramme, le poids de matière végétale sèche.

β) *Symptomatologie*

L'aspect des plantes des séries amont et aval est normal. La croissance du végétal est homogène pour ces deux séries. Les premiers apports d'eau résiduaire se révélèrent d'une agressivité marquée pour la plante; celle-ci s'étiole, les feuilles sont déformées.

Cette culture périclite par la suite, totalement.

γ) *Rendement en poids sec*

Le poids de matière végétale sèche récoltées est rapporté au tableau n° 22.

Aucune différence significative n'est décelable entre les rendements de l'amont et de l'aval.

4. *Conclusions aux tests de cultures.*

Les informations recueillies intéressent :

1° l'eau résiduaire brute et ses dilutions de laboratoire,

2° la dilution, dite naturelle, de l'effluent qui est constituée par des prélèvements effectués à l'extrémité aval du Canal Hydroélectrique.

Eau résiduaire brute et ses dilutions de laboratoire.

L'expérimentation a montré que l'eau résiduaire est agressive à l'égard de quelques-unes des espèces mises en culture. Ce résultat acquis, nous avons été désireux de connaître la charge totale, et plus particulièrement celle minérale, de chlorures et de sulfates, compatibles avec un développement sub-normal. A cet effet, des dilutions connues ont été substituées à l'eau résiduaire.

Dès que les plantes en culture ont atteint le stade de la fructification, le poids de plantes sèches récoltées et le rendement en grains pour le Blé, l'Orge, et l'Avoine, furent déterminés.

Ces deux valeurs, présentées dans les tableaux n° 19 à 22 rendent compte du développement acquis par les végétaux soumis à nos tests.

Les conclusions qui s'en dégagent sont présentées dans le tableau n° 23 ci-après.

Tableau n° 23

	Sensibilité de l'espèce	Taux de dilution à agressivité limitée
MONOCOTYLEDONES		
Triticum sativum L.	+ + +	au vingtième
Hordeum hexastichum L.	+ +	au dixième
Avena sativa L.	+	au dixième
Zea Mays L.	nulle	au cinquième
Allium Cepa L.	+ +	au dixième
DICOTYLEDONES		
Vicia Faba L.	nulle	au tiers
Trifolium incarnatum L.	+ + + +	indéterminée
Solanum Lycopercicum L.	nulle	au cinquième
Lactuca sativa L.	+ + + +	indéterminée

Dilution naturelle de l'effluent.

La dilution naturelle de l'effluent qui est constituée par des prélèvements effectués au point 5 et qui constituent une dilution moyenne au 1/124e (1/113 à 1/137) de l'eau résiduaire, n'a pas affecté nos cultures d'essai en raison de sa faible concentration.

Nos résultats ont confirmé pleinement ce point (tableaux n° 19 à 22) : il n'a pas été noté de différence significatives entre les témoins et les plantes traitées.

C) Conclusions générales

En abordant ce travail, nous nous sommes proposés de rechercher l'influence que les eaux résiduaires de la fabrication de la pâte de cellulose peut exercer sur le développement des cultures soumises à l'action de leurs constituants.

Dans une première partie, nous avons évoqué les différents procédés mécaniques et chimiques habituellement en usage pour extraire la cellulose.

Le recours à l'un ou l'autre de ces procédés amène la production d'eaux résiduaires diversement souillées.

Les possibilités d'examen du procédé Kraft au sulfate de sodium qui nous ont été offertes, dans une usine du Sud-Ouest de la France, nous ont permis d'exposer en détail le principe du procédé dont l'activité biologique des eaux résiduaires a fait l'objet de nos travaux personnels.

Les modalités de formation et la nature de ces eaux ont été définies. Les eaux résiduaires, qui tirent leur origine de l'atelier de blanchiment de la pâte écrue, sont en l'état actuel des procédés industriels d'épuration, colorées, légèrement acides, réductrices, faiblement malodorantes, mais fortement souillées de substances résultant de l'hydrolyse des composants non fibreux du bois où dominent quantitativement le chlorolignate de sodium et l'alcalilignine.

L'étude physico-chimique préliminaire n'apporte pas en elle-même d'éléments nouveaux permettant une meilleure connaissance de la composition chimique des eaux résiduaires Kraft. Elle nous a seulement permis, dans le cadre d'une activité normale de l'usine, d'en préciser les caractéristiques physicochimiques et les composants fondamentaux.

L'étude des activités biologiques de l'eau résiduaire Kraft, à l'aide de tests végétaux, constitue la partie originale de notre travail, car la plupart des analyses, conduites habituellement dans le cadre d'enquêtes d'Hygiène Industrielle et portant sur le déversement d'eaux résiduaires d'usines, s'orientent le plus souvent vers le domaine de l'Hydrobiologie. En attribuant à des végétaux le rôle de réactifs d'essais, nous nous sommes engagés dans une voie explorée seulement par quelques auteurs, mais qui nous semble fructueuse.

*
* *

Les activités biologiques des eaux résiduaires du procédé Kraft ont été étudiées, vis-à-vis d'espèces définies. Les essais ont été conduits successivement :
— au laboratoire,

- à l'égard du pouvoir germinatif (test de germination),
- à l'égard du développement des plantules (test de développement des plantules).

— en serre,

- à l'égard du développement en cultures d'essai (test de cultures) selon des techniques en usage dans les Stations Agronomiques.

Chacune de ces expériences a été organisée comparativement à un témoin.

En raison de la variabilité des réponses individuelles et des difficultés d'interprétation qui peuvent en résulter, nous avons recherché une interprétation statistique de nos résultats par application du calcul du t de STUDENT. Pour le test de cultures, seuls les rendements en poids et graines des Graminées ont été traités statistiquement.

Nous avons pu ainsi distinguer entre les effets biologiques produits :

par l'eau résiduaire brute,

par la dilution telle qu'elle est réalisée dans le fleuve récepteur (après mélange avec les eaux du Canal de la Gentille en débit normal).

***

Il est remarquable que dans la plupart des cas la réponse est constante et homogène quelque soit le test mis en œuvre pour une même espèce. En effet, lorsque la sensibilité du végétal se manifeste dès le stade de la germination, exception faite pour l'orge, les symptômes de l'intoxication affectent également le développement des plantules. L'étiolement de la culture d'essai ne fait alors que signer cette agression. Une exception est à signaler ; elle concerne le Maïs qui, à ce stade, est insensible à l'action des eaux résiduaires.

Inversement, à l'exception du blé, dont le développement en culture est mauvais, les lots, où la germination n'a pas été pertubée, évoluent ultérieurement de façon normale.

Activité biologique de l'eau résiduaire brute.

Nos essais ont mis en évidence, avec une intensité variable, l'agressivité sélective de l'eau résiduaire brute vis-à-vis de certaines espèces essayées. Nous avons recherché :

— d'une part, quelles étaient ces incidences sur le pouvoir germinatif et le développement des plantules ;

— d'autre part, à l'aide de cultures en pots, la charge totale, celle des chlorures et des sulfates compatibles avec un développement subnormal des plantes.

Activité biologique de la dilution aval.

La dilution, en débit normal, des eaux résiduaires brutes dans le canal de la Gentille libère en aval de l'usine un mélange qui, malgré sa coloration légèrement brune, n'offre pas de nocivité pour toutes les cultures soumises aux essais. Ces conclusions s'appliquent à tous les tests éprouvés : les calculs statistiques rigoureux qui ont permis d'asseoir nos résultats forment un ensemble homogène et convergent.

Vu : *Le Président de Thèse* :
CAUJOLLE.

Vu : *Le Doyen* :
LAZORTHES.

Vu et permis d'imprimer :
Toulouse, le 9 juin 1962

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :
DOTTIN.

Bibliographie

1. Adams B.A. — The lethal effect of various chemicals on Cyclops and Daphnia. *Water Works Eng.*, 1927, *29*, 361.

2. Affleck R.J. — Zinc poisoning in a trout hatchery. *Aust. J. Mar Freshw. Res.*, 1952, *3*, 142.

3. Alderdice D.F. et Brett J.R. — Some effects of Kraft mill effluent on young. Pacific Salmon. *J. Fisheries Research Board of Can.*, 1957, *14*, 783.

4. Alexander W.B., Southgate B.A. et Bassindale R. — Survey of the River Tees. *Tech. Pap. Water. Pollution Res.*, 1935, n° 5.

5. Anderson A.W. — Proposed toxicity test fort industrial Wastes. *Sewage industr. Wastes, U.S.A.*, 1953, *25*, 1450.

6. Anderson B.G. — The toxicity thresholds of various substances found in industrial wastes as determined by the use of « *Daphnia magna* ». *Sewage Wks J., U.S.A.*, 1944, *16*, 1156.

7. Anderson B.G. — The toxicity thresholds of various sodium salts determined by the use of « *Daphnia magna* ». *Sewage Wks J., U.S.A.*, 1946, *18*, 82.

8. Anderson B.G. — The apparent thresholds of toxicity to *Daphnia magna* for chlorides of various metals when added to Lake Erie Waters. *Trans. amer. Fish. Soc.*, 1948, *78*, 96.

9. Anon. — Biological method of estimating small quantities of organic mercury in water. *Wat. Pollut. Abstracts*, 1950, *8*, 23.

10. Antoniani C. — Problemi biologici inerenti alle acque di rifiuto industriale nei confronti dell' agricultura. *Chem. et Industr.*, Ital., 1960, *42*, n° 6, 665.

11. Baud P. — *Traité de Chimie industrielle*, 4e édit., Masson et C° Edit., Paris, 1951.

12. Beaujean P. — La consommation d'oxygène dissous test légal des eaux. *Bull. Centre belge Et. Document. Eaux*, 1956, n° 65, 192.

13. Beck W.M. — Suggested method for reporting biotic data. *Sewage industr. Wartes*, U.S.A., 1955, *27*, 1193.

14. Bemgmann G. et Kuhn H. — Toxicité des eaux résiduaires mesurée à l'aide de protozoaires. *Gesundheits. Ing.*, 1959, *80*, n° 8.

15. Bergal G. — Contribution à l'étude des effets du bore organique sur le développement des végétaux. (Recherches sur l'acide phénylborique et l'acide α naphtylborique). *Thèse Pharmacie* (Etat), Toulouse, 1953.

16. Berthier R, Fournier M. et Legrand A. — Etude du comportement biologique des différentes fractions d'un effluent d'usine Kraft. *Chim. et Industr., Fr.*, 1957, *78*, n° 4, 417.

17. Brebion G. — Etude toxicologique sur le vairon des dérivés phénoliques formés ou présents dans les composants essentiels des eaux résiduaires de papeterie. *Bulletin A.T.I.P.*, 1956, n° 1.

18. Butcher R.W. — The biological detection of pollution. *J. Inst. Sew. Purif.*, 1946, *2*, 92.

19. Buydens R. et Ledent R. — La détermination de l'oxydabilité des eaux. *Bull. Centre belge Et. Document. Eaux*, 1957, n° 38, 238.

20. Campbell M.S.A. — Biological indicators of intensity of stream pollution. *Sewage Wks J.*, U.S.A., 1939, *11*, 123.

21. Carpenter K.E. — A study of the fauna of rivers polluted by lead mining in the Aberystwyth district of Cardiganshire. *Ann. appl. Biol.*, 1924, *11*, 1.

22. Carré P. — *Précis de Technologie et de Chimie industrielle*, 5e édit., Baillière et fils Edit., Paris, 1953.

23. Caujolle F. et Meynier D. — L'indice d'agressivité (DL 50 limite). *Bull. Acad. Méd.*, 1957, *141*, 362.

24. Chambon M. et Giraud A. — Propriétés inhibitrices d'oxydation manifestées par les détergents anioniques synthétiques en solution : leur interprétation. *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1950, *251*, n° 12, 1247.

25. Chambon M. et Giraud A. — Le rôle des détergents anioniques dans le ralentissement de l'autoépuration des fleuves. *Bull. Acad. Méd., Fr.*, 1960, *144*, n° 25-26, 623.

26. Chene (M.). — Sur les problemes que pose le déversement dans les rivières des liqueurs résiduaires papetières. *Rev. Fathol. gén. Physiol. Clin., Fr.*, 1957, *57*, n° 689, 967.

27. Cheymol J., Boissier J.R. et Lechat P. — Principes de l'étude de la toxicité d'un médicament nouveau. *Thérapie, Fr.*, 1961, *16*, 326.

28. Clemens H.P. et Clough C.A. — Check effluents with bioassay. *Petrol. Refiner*, U.S.A., 1956, *35*, n° 6, 197.

29. Cole A.E. — Effect of industrial (Pulp and Paper) wastes on Fish. *Sewage Wks J.*, U.S.A., 1935, 7, 280.

30. Constantinescu Gr., Retezeanu M., Zvinca-Selegean E. et Barnea M. — Folosirea experimentului pe plante în cercetari de igiena si toxicologie. *Farmacia*, Romin, 1961, *9*, n° 4, 213.

31. Coutris. — Méthodes d'analyses et de contrôle des eaux résiduaires et déversements industriels. *Chim. et Industr., Fr.*, 1960, *83*, n° 5.

32. Crawford S.C. — Spray irrigation of certain sulfate pulp mill wastes. *Sewage industr. Wastes*, U.S.A., 1958, *30*, 1266.

33. Degens P.N., Van der Zee H., Kommer J.D. et Kamphuis A.H. — The effect of synthetic detergents on certain water fauna. *Inst. Sewage Purific. J. Proc.*, G.B., 1950, *1*, 63.

34. Deniges G., Chelle L. et Labat A. — *Précis de Chimie analytique*, Maloine Edit., Paris, 1930.

35. Dimick R.E. et Haydu E. — The effects of Kraft mill waste waters and some of their components on certain Salmonoid Fishes of the Pacific Nord-West. *National Council for Stream Improvement Tech.*, 1952, Bull. n° 51, 23 pages.

36. Domansky R. — Povziti fysikálne chemickych metod pri roz boru sulfátovych vyluhu. *Papir a Celulosa, Ceskosl.*, 1957, *12*, n° 7, 145.

37. Doudoroff P. et Katz M. — Critical review of literature on the toxicity of industrial wastes and their components to fish. I. Alkalies, acids and inorganic gases. *Sewage industr. Wastes*, U.S.A., 1950, *22*, 1432.

38. Doudoroff P., Anderson B.G., Bordick G.E., Galtsoff P.S., Hart W.B., Patrick R., Strong E.R., Surber E.W. et Van Horn W.N. — Bio-assay methods for the evaluation of acute toxicity of industrial wastes to fish. *Sewage industr. Wastes*, U.S.A., 1951, *23*, n° 11, 1380.

39. Dupuy M. — Possibilités de production de cellulose à partir du Sorgho dans le Sud-Ouest. *C. R. Acad. Agric., Fr.*, 1960, *46*, n° 4, 157.

40. Ellis M.M. — Detection and measurement of stream pollution. *U. S. Bur. Fish. Bull.*, 1957, *48*, n 22, 365.

41. Escourrou R. — Fabrication du papier de Sorgho en Espagne. Qu'a-t-on fait chez nous ? *Papeterie, Fr.*, 1961, *83*, n° 1, 3.

42. Essen Von C.G. — Le problème de la pollution des eaux due aux fabriques de pâte au sulfate. *Svensk Papperstdg*, 1950, *53*, n° 21, 690.

43. Extrom J.A. et Farner D.S. — Effect of sulfate wastes on fish life. *Paper Trade J.*, 1943, *117*, 27.

44. Fouillouze G. — *Chimie qualitative et quantitative appliquée*, Camuzzi Edit., Lyon 1951.

45. Freudenberg K, Reznik H., Fuchs W. et Reichert M. — *Naturwiss*, 1955, 29, 42.

46. Fujiya M. — Effects of Kraft pulp mill wastes on fish. *J. Wat. Pollut. Control. Feder.*, U.S.A., 1961, *33*, n° 9, 968.

47. Gaufin A.R. et Tarzwell C.M. — Aquatic invertebrate as indication of stream pollution. *Publ. Hlth. Rep., Wash.*, 1952, *67*, 1.

48. Gayrel P. — Contribution à l'étude de l'acide phenylborique. *Thèse Pharmacie* (Etat), Toulouse, 1954.

49. Giraud A. — Etude des propriétés inhibitrices d'oxydation des détergents anioniques synthétiques présents dans les eaux fluviales et effluents urbains. *Thèse Pharmacie* (Université), Lyon, 1960.

50. Griffe J. — Note sur la pollution des cours d'eau par des fabriques de pâte de bois feuillus. *Ann. Stn centr. Hydrobiol. Appl. Fr.*, 1958, 7, 303.

51. Hagman N. — Resinic acids and the death of Fish. *Chem. Zentralblätt*, 1936, *2*, 722.

52. Hart W.B. — Etude sur l'emploi de bactéries comme mesure de la pollution des eaux courantes par les résidus. *Petrol Process.*, U.S.A., 1950, *5*, n° 5, 498.

53. Henderson C. et Tarzwell C.M. — Bio-assays for control of industrial effluents. *Sewage industr. Wastes*, U.S.A., 1957, *29*, n° 9, 1002.

54. Herbert D.W.M. et Merkens J.C. The toxicity of potassium to trout. *J. exp. Biol.*, G.B., 1952, *29*, 632.

55. Hood D.W., Duke T.W. et Stevenson B. — Measurement of toxicity of organic wastes to marine organims. *J. Wat. Pollut. Control. Feder*, U.S.A., 1960, *32*, n° 9, 982.

56. Hubault E. — Etude des pollutions d'eaux libres : méthode chimique, méthode biologique, test poisson. *Bull. Soc. Sci. Nancy*, 1957, *16*, n° 2, 22.

57. Huet M., Timmermans J.A., Leclerc E. et Beaujean P. — Etude de la pollution des rivières. Applications au Geer et au Hain, cours d'eau à caractère rhéophile. *Bull. Centre belge Et. Document. Eaux*, 1955, *4*, n° 30, 208.

58. Ilcox L.V. — Effect of industrial wastes on water for irrigation use. *A.S.T.M. spec. tech. Public*, U.S.A., 1960, n° 273, 58.

59 Ingram W.M. — *Biological problems in water pollution*. Tarzwell Edit, Cincinnati, 1957.

60. Jacques A.G. — The kinetics of penetration. *J. gen. Physiol.*, U.S.A., 1936, *19*, 397.

61. Jones J.R.E. — The toxicity of dissolved metallic salts to *Polycelis nigra* (Muller) and *Gammarus pulex* L. *J. exp. Biol.*, G.B., 1937, *14*, 351.

62. Jones J.R.E. — A study of the relative toxicity of anion with *Polycelis nigra* as test animal. *J. exp. Biol., G.B.*, 1941, *18*, 170.

63. Kille R.A. — Pollution and the biology of rivers. *Inst. Sewage Purific J. Proc.*, G.B., 1960, n° 2, 200.

64. King. — Stream pollution control is best effected by « Consent procedure » says ABCM. *Chem. Age*, G.B., 1958, *80*, n° 2034, 20.

65. Klein L. — Aspects of river pollution. *Butterworths Scientific Publication Edit.*, London, 1957.

66. Klinworth H.S. — Quality requirements of water for agriculture. *S. Afr. industr. Chem.*, 1952, *6*, 117.

67. Kalkwitz R. — Oekologie der Saprobien. *Sch. Reihe Ver. Wasserhyg.*, 1950, n° 4, 41).

68. Lackey J.B. — Protozoan plankton as indicators of pollution in a flowing stream. *Publ. Hlth Rep. Wash.*, 1938, *53*, 2037.

69. Leclerc E. et Devlaminck F. — Les essais de toxicologie des poissons et la qualité des eaux. *Bull. Centre belge Et. Document. Eaux*, 1955, n° 28, 111.

70. Le Sirat A et Coin L. — Nouveau dispositif (flacon à bouchon creux) utilisé pour le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. *Chim. anal., Fr.*, 1951, *33*, n° 11 *bis*, 424.

71 Lindsay C.E. — The bio-assay approach to estuarine pollution problems. *J. Wat. Pollut. Control. Feder*, U.S.A., 1960, *32*, n° 2, 195.

72. Longwell J. et Pentelow F.T.K. — The effect of sewage on brown trout (Salmo trutta L.). *J. exp. Biol.*, G.B., 1935, *12*, 1.

73. Lubet P. et Séchet J. — Méthodes d'étude et de contrôle biologique des eaux résiduaires de papeteries Kraft. *Chim. et Industr. Fr.*, 1957, *78*, n° 3, 294.

74. Mac Graw-Hill. — Preparation and Treatment of wood pulp. *First Edition. J. Newell Stevenson Editor*, New-York, 1950

75. Meissner B. et Leipzig. — Der Kalwinpermanganatverbrauch in der Wasseranalyse. *Wasserwirtsch-Wassertech., Dtsch.*, 1958, *8*, n° 1, 14.

76. Mohr J.L. — Protozoa as indicators of pollution. *Sci. Mon.*, New-York, 1952, *74*, 1.

77. Monjallon A. — *Introduction à la méthode statistique*. Deux. Editions, Librairie Vuibert, Paris 1958.

78. Mossewitsch N.A. et Gussew A.G. — Der Einfluss der Abwässer von Holz-verarbeitungswerken auf Gewässer und Wasserorganismen. *Ass. internation. Limnol, theor. appl. Trav*, Allem., 1958, *13*, n° 2, 525.

79. Navarro-Sagrista J. — Fabricación de las pastas de Celulosa. Barcelone, 1958.

80. Nicholas D.J.D. — The use of fungi for determining trace metals in biological materials. *Analyst.*, G.B., 1948, *78*, 96.

81. Nicloux M. — Sur le dosage de l'oxygène dans l'eau de mer. *C. R. Acad. Sci.*, Fr., 1930, *191*, 259.

82. Norme Afnor. — Association Française de Normalisation. Edit., Paris, 1956.

83. Oustrin-Lapuyade M.-L. — Influence des acides arylboriques sur le développement végétal. Thèse Pharmacie (Université), Toulouse, 1958.

84. Oustrin M.-L. et Labrador J. — Influence des eaux résiduaires de papeterie Kraft et de leurs dilutions naturelles sur la germination et le développement des plantules de *Triticum sativum* L. et *Zea Mays* L. (Soc. Pharm., Toulouse, séance du 15 janvier 1962.

85. Oustrin M.L. et Labrador J. — Influence des eaux résiduaires de papeterie Kraft et de leurs dilutions naturelles sur la germination et le développement des plantules de *Lactuca sativa* L. et *Cichorium Intybus* L. *Soc. Pharm.*, Toulouse, séance du 15 janvier 1962.

86. Patrick R. — Biological measure of stream conditions. *Sewage industr. Wastes*, U.S.A., 1950, *22*, n° 7, 926.

87. Pharmacopea Gallica (Codex), 1949.

88. Placak O.R., Ruchhoft C.C. et Snapp R.G. — Copper and chromate ions in sewage dilution. *Industr. Engng. Chem.*, 1949, *41*, 2238.

89. Powers E.B. — The Goldfish (*Carassius auratus*) as a test animal in the study of toxicity. *Illinois Biol. Monogr.*, 1917, *4*, 127.

90. Renn C.E. — Water flea test to determine industrial wastes toxicity. *Wastes Engng.*, U.S.A., 1953, *24*, n° 7, 351.

91. Rodier J. — *L'analyse chimique et physico chimique de l'eau.* Dunod Edit., Paris, 1960.

92. Runkell S. — Halbzellstoffe. *Das Papier*, 1951, *15*, 329.

93. Schales O. et Schales S.S. — A simple and accurate method for the determination of chloride in biological fluids. *J. biol. Chem.* 1941, *140*, 879.

94. Schenk W. — Die Biosynthese des Lignins. Ein Literaturbericht. *Pharmazie*, 1961, *16*, 585.

95. Schubert W.J. et Nord F.F. — Lignins and the mechanism of lignification. *T.A.P.P.I.*, U.S.A., 1961, *44*, n° 5, 355.

96. Sramek-Husek R. — Die Rolle der Ciliatenanalyse bei der biologischen Kontrolle. *Ass. intern. Limnol. theor appl. trav.*, Allem., 1958, *13*, n° 2, 636.

97. Stroganov N.S. — Les problèmes actuels de l'étude toxicologique de l'eau. *Vest Moskov. Univ. Ser. 6, Biol. Pochvov*, 1960, *15*, n° 2, 3.

98. Van Beneden G. — Le B.O.D. est-il une mesure de la charge ou une mesure de l'activité bactérienne ? *Centre belge Et. Document Eaux*, Bull. mens., 1956, n° 68-69, 313.

99. Van Horn W.M. — The effects of pulp and paper mill wastes on aquatic habitat requirements. *Pulp Paper Mag.*, Canada, 1960, *61*, n° 2, 67.

100. Van Horn W.M., Anderson J.B. et Katz M. — The effect of Kraft pulp mill wastes on some aquatic organisms. *Trans. amer. Fish. Soc.*, 1949, *79*, 55.

101. Vallin S. — *Thèse*, Stockholm, 1935.

102. Vivier P. — Action des eaux résiduaires sur quelques lacs et rivières de France. *Bull. Centre belge Et. Document. Eaux*, 1958, n° 39, 175.

103. Vivier P. — Action des eaux résiduaires sur quelques lacs et rivières de France. *Bull. Centre belge Et. Document. Eaux*, 1959, n° 43, 32.

104 Vivier P. — Il controllo biologico e chimico delle acque di rifiuto. *Chim. e. Industr.*, Ital., 1960, *42*, n° 6, 667.

105. Viehoever A. — *Daphnia*. The biological reagent. *J. amer pharmaceutical Association*, 1936, *25*, 1112.

106. Voiret E.G. — Pâte au sulfate avec bois feuillus. *Chim. et Industr., Fr.*, 1958, *80*, n° 5, 568.

107. Warrington S.L. — Effects of using lagooned sewage effluent on farmland. *Sewage industr. Wastes*, U.S.A., 1952, *24*, 1243.

108. Waud D.R. — Note sur l'analyse statistique des données biologiques. *Arch. exp. Path. Pharmakol.*, 1959, *255*, 473.

109. Weston R.F. — Problems in the application of the B.O.D. test to pulp and paper wastes. A discussion. *Sewage Wks J.*, U.S.A., 1947, *19*, 871.

110. Whitney A.N. et Spindler J.C. — Effects of Kraft paper wastes on a Montana stream. *Trans. amer. Fish Soc.*, 1959, *88*, 153.

111. Winkler L. — *Zeit. für anal. Ch.*, 1901, *40*, 523.

112. Woker H. — La relazione degli organismi acquitici in relazione all' inguinamento telle acque industriali negli esperimenti e nella practica. *Chim. e. Industr.*, Ital., 1960, *42*, n° 6, 668.

113. Wuhrmann K. et Wooker H. — Experimentelle, Untersuchungen über die Ammoniak und Blausaüre vergiftung. *Schweiz Z. Hydrol.*, 1948, 11, 210.

114. Wuhrmann K. et Wooker H. — Statistiche überlegungen zu toxikologishen Experimenten und Fischvergiftungen in freien Gerwassern. *Schweiz Z. Hydrol.*, 1950, *12*, 79.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS

CHAPITRE PREMIER

LA FABRICATION INDUSTRIELLE
DE LA PATE DE CELLULOSE

PREMIERE PARTIE :

GENERALITES SUR LE BOIS ET LA PREPARATION DE LA PATE DE CELLULOSE 23

A) LE BOIS. Sa structure 23

B) LA PATE DE CELLULOSE 25

I - Matières premières 25

II - Qualités de la pâte et propriétés requises 26

DEUXIEME PARTIE :

PROCEDES DE PREPARATION DE LA PATE DE CELLULOSE 28

A) PROCÉDÉS MÉCANIQUES 28

I - Bois feuillus 28

II. - Bois résineux 29

B) PROCÉDÉS CHIMIQUES 29

Les opérations 29

a) *Cuisson* 29

b) *Lavage* 30

c) *Blanchiment* 30

Les Techniques 30
Pâtes semi-chimiques 31
Pâtes chimiques 31

a) *Procédés au sulfite* 31
b) *Procédés au bisulfite* 32
c) *Procédés à l'acide nitrique* 33
d) *Procédés au chlore* 33
e) *Procédés à la soude* 35
f) *Procédés au sulfate de Na dit Kraft* .. 36

Chapitre II

PRODUCTION DE CELLULOSE DE FEUILLUS PAR LE PROCEDE AU SULFATE DE SODIUM

PRMIERE PARTIE :

LE PROCEDE DIT KRAFT AU SULFATE DE SODIUM 39

A) Implantation de l'usine et conditions particulières du déversement 41

B) Technique de fabrication 41

1. *Cuisson de la pâte* 41
2. *Epuration de la pâte écrue* 44
3. *Lavage de la pâte* 44
4. *Blanchiment de la pâte* 44
5. *Le presse pâte* 45

C) Traitement des sous-produits et résidus 45

1. *Traitement oxydatif des condensats de soufflage* 45

2. *Recyclage des réactifs chimiques* 46

a) Concentration et combustion des liqueurs noires 46

3. *Origine et traitement de l'effluent de l'usine* 48

a) Bilan intérieur des eaux résiduaires de fabrication 48

b) L'effluent provoquant la pollution . . . 50

α) *Marche normale* 50

β) *Marche perturbée* 50

c) Traitement final de l'effluent 51

DEUXIEME PARTIE :

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DE L'EFFLUENT KRAFT 53

A) Etude physico-chimique 53

1. *Prélèvements* 53

2. *Techniques analytiques* 53

I - Mesure des débits 54
II - Température des eaux 54
III - Mesure du pH 54
IV - Détermination de l'oxygène dissous . . 54
V - Détermination du résidu à 110° C . . 54
VI - Détermination de l'oxydabilité des eaux 55
VII - Demande biochimique en oxygène à échéance de 5 jours 55
VIII - Détermination des chlorures 56
IX - Recherche du chlore libre 57
X - Détermination des sulfates 57
XI - Dureté totale au réactif complexant . . 57

3. *Résultats* 57
4. *Conclusions* 58

B) Etude biologique 60

1. *Travaux antérieurs* 60

a) Tests biologiques empruntés à la faune . . 60
Le test sur poissons 61
Etudes d'effluents Kraft 62

b) Tests biologiques empruntés à la flore . . . 63
Etude d'effluents Kraft 63

2. *Travaux personnels* 64

a) Tests de germination 64

1. *Technique utilisée* 64
2. *Modalités expérimentales* 66
3. *Résultats* 69
4. *Interprétation* 69
5. *Conclusions* 77
Monocotylédones - Dicotylédones . . . 78

b) Test de développement des plantules 79

1. *Technique utilisée* 79
2. *Modalités expérimentales* 80
3. *Résultats* 80
4. *Interprétation* 80
5. *Conclusions* 91
Monocotylodénose - Dicotylédones . . . 90

c) Tests de cultures en pots 92

1. *Technique utilisée* 92
2. *Modalités expérimentales* 94
3. *Analyse des résultats par espèces* . 95 à 111

α) Charge

β) Symptomatologie
série amont
série résiduaire
série aval

γ) Rendement en poids sec

∂) Rendement en grains

4. *Conclusions* 111

C) Conclusions générales 112

Bibliographie 117